

Darstellung, Reaktionen und
spektroskopische Untersuchungen von
Cyclopentadienyl-Molybdän- und
-Wolfram-Verbindungen mit Hydrid-,
Halogenid- und BF_4 -Liganden

Günter Urban

Diss München
1984



Darstellung, Reaktionen und spektroskopische Untersuchungen
von Cyclopentadienyl- Molybdän- und -Wolfram- Verbindungen
mit Hydrid-, Halogenid- und BF_4^- - Liganden

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Günter Urban

aus

Weilheim

1984

1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 17.2.1984

DISSERTATIONS - UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2809090

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 80
bis Dezember 83 am Institut für Anorganische Chemie der
Ludwig-Maximilians-Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck

danke ich sehr für anregende Diskussionen, großzügige
Unterstützung und das anteilnehmende Interesse, das sowohl
dem Fortgang der Arbeit, als auch dem persönlichen Wohl
des Doktoranden galt.

Herzlich danke ich meiner Mitarbeiterin, Frl. Doris Motz, die mit Einsatzfreude, Zuverlässigkeit und experimentellem Geschick einen wesentlichen Beitrag zur vorliegenden Arbeit geleistet hat. Für wertvolle Diskussionen im Kollegenkreis danke ich Herrn K.H.Sünkel, Herrn K. Raab, Herrn Dr. B. Wrackmeyer, Frl.A.Sebald und Frl.M. Appel. Mein weiterer Dank gilt Frau Hanatschek, Frl. Taubald, Frl. Eichin und Frl. Jontzak für die Anfertigung der IR- und NMR-Spektren sowie Frau Moser und Herrn Schönauer für die Durchführung der Analysen. Ferner bin ich den Herren G.Sternberg, M.Breuer J.Buchweitz und J.Möller für ihre präparative Mitarbeit im Rahmen des Fortgeschrittenen-Praktikums zu Dank verpflichtet. Meinem Vater danke ich für die Anfertigung der Zeichnungen.

Meiner Frau,
meinen Kindern
und meinen Eltern.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	5
I Hydrido - Übergangsmetall - Komplexe	6
1. Einleitung	6
2. Darstellung der neuen Hydrido - Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MH}]_2(\mu_2\text{-dppe})$ (<u>1</u> M=W; <u>2</u> M=Mo) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Pcy}_3\text{WH}$ <u>3</u>	7
3. Diskussion der Diphosphin-verbrückten Komplexe <u>1</u> und <u>2</u>	8
4. Diskussion von <u>3</u>	16
5. Anmerkung zu der Verbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{WH}$	16
6. Versuch der Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{W-PPh}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$	17
7. Versuch der Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{WH}]_3(\text{tripod})$	17
II Neue Halogeno- und Isocyanato- Komplexe von Molybdän und Wolfram	18
1. Halogenokomplexe	18
1.1 Einleitung	18
1.2 Darstellung und Eigenschaften der Halogenokomplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{PR}_3\text{WX}$ (R=Me; <u>4</u> X=Br, <u>5</u> X=J R=Pcy ₃ ; <u>6</u> X=Cl, <u>7</u> X=Br, <u>8</u> X=J) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MX}]_2(\mu_2\text{-dppe})$ (M=W; <u>9</u> X=Cl, <u>11</u> X=Br, <u>13</u> X=J M=Mo; <u>10</u> X=Cl, <u>12</u> X=Br, <u>14</u> X=J)	18
1.3 Diskussion der cis/trans- Isomere von <u>4</u> und <u>5</u>	20
1.4 Diskussion von <u>6</u> , <u>7</u> und <u>8</u>	22
1.5 Diskussion der Diphosphin-verbrückten Komplexe <u>9</u> bis <u>14</u>	23
2. Isocyanatokomplexe	31
2.1 Einleitung	31
2.2 Darstellung und Diskussion der Isocyanatokomplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{M(NCO)}$ (<u>15</u> M=Mo, <u>16</u> M=W)	31

3.	Massenspektrometrischer Nachweis des Carbonyl-Fluoro- -Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WF}$ <u>17</u>	33
3.1	Einleitung und Literaturübersicht	33
3.2	Darstellung und Diskussion von <u>17</u>	34
III	Darstellung, Eigenschaften und spektroskopische Unter- suchungen neuer Lewis- saurer Komplexe mit Tetrafluoro- borat als Ligand	36
1.	Einleitung	36
2.	Darstellung und Eigenschaften der Tetrafluoroborato- Komplexe des Typs $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{LMFBB}_3$ (L=CO, PR ₃ ; M=Mo, W) <u>18</u> bis <u>25</u>	36
3.	IR- spektroskopischer Nachweis der BF ₄ - Koordination von <u>19</u> , <u>20</u> , <u>21</u> , <u>24</u> und <u>25</u>	38
4.	¹⁹ F- und ³¹ P- NMR- spektroskopischer Nachweis der Koordination des Tetrafluoroborats	42
4.1	Einleitung	42
4.2	Diskussion der ¹⁹ F- NMR- Spektren	43
4.2.1	<u>22</u>	43
4.2.2	<u>23</u>	46
4.2.3	<u>19</u>	46
4.2.4	<u>20</u>	47
4.2.5	<u>18</u>	47
4.3	IR-, ¹⁹ F- und ³¹ P- spektroskopischer Nachweis der cis → trans- Isomerisierung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{P(OPh)}_3\text{WFBF}_3$ <u>21</u> ..	49
4.4	Berechnung des theoretischen Koaleszenzpunktes von <u>21</u> im ¹⁹ F- NMR- Spektrum	54
4.5	Diskussion des Diphosphan-verbrückten Komplexes <u>24</u>	56
4.6	¹⁹ F- NMR- Spektroskopie von koordiniertem PF ₆ ⁻ bei $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WFPF}_5$	58

4.7	Zusammenfassung	58
IV	Reaktionen von Lewissäuren Carbonylverbindungen mit Liganden	59
1.	Neue Aceton - Komplexe	59
1.1	Einleitung	59
1.2	Darstellung der Acetonkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]^+\text{BF}_4^-$ $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{W}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]^+\text{BF}_4^-$ $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]_2(\mu_2\text{-dppe})\}^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$	26 27 28
1.3	Diskussion der IR- Spektren von 26 und 27	60
1.4	Diskussion des ^1H - NMR- Spektrums von 26	62
1.5	Diskussion der trans $\rightarrow$ cis- Umlagerung von 27	64
1.6	Diskussion des Komplexes 28	69
1.7	Zusammenfassende Betrachtung der Aceton- Komplexe	69
2.	Neue Komplexe mit Schwefel-haltigen Liganden.....	71
2.1	Tetrathioquadratatkomplexe	71
2.1.1	Einleitung	71
2.1.2	Darstellung der Tetrathioquadratatkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{M}]_2\text{C}_4\text{S}_4$	(29 M=W, 30 M=Mo) 71
2.1.3	Diskussion der Komplexe 29 und 30	72
2.1.4	Umsetzung von 29 mit 22 und $\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$	75
2.2	Reaktionen von 21, 22, 23 und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$ mit Mercaptanen, Thioether und Sulfoxid	78
2.2.1	Einleitung	78
2.2.2	Darstellung und Eigenschaften der Komplexe 31 bis 41	78
2.2.3	Diskussion der Mercaptan- Komplexe 31 bis 35	80
2.2.4	Diskussion der Thioether- Verbindungen 36 bis 39	81
2.2.5	Diskussion der Diphenylsulfoxid- Komplexe 40 und 41	85

3.	Neue kationische Komplexe mit Bis(diphenylphosphino)ethan	87
3.1	Einleitung	87
3.2	Darstellung und Eigenschaften der Komplexe <u>42</u> bis <u>44</u>	87
3.3	Diskussion der Komplexe <u>42</u> bis <u>44</u>	88
V	Reaktionen von Diphenylsulfilimin mit Carbonylmetall-	
	komplexen	92
1.	Einleitung	92
2.	Darstellung und Diskussion der Komplexe	
	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{Mo}(\text{NCO})$ <u>45</u>	
	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{W}(\text{NCO})$ <u>46</u>	92
3.	Darstellung und Diskussion der Verbindung $\text{Ph}_2\text{SNCONH}_2$ <u>47</u> ..	97
4.	Umsetzung von Diphenylsulfilimin mit $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoF}_3$	99
VI	Experimenteller Teil	100
1.	Arbeitsmethodik	100
2.	Meßgeräte	100
3.	Ausgangsverbindungen	101
4.	Darstellung der Verbindungen <u>1</u> bis <u>47</u>	102
VII	Literaturverzeichnis	122
VIII	Zusammenfassung	133
	Synopse der in der vorliegenden Arbeit dargestellten	
	Verbindungen <u>1</u> bis <u>47</u>	136
	Verwendete Abkürzungen	137

Einleitung

Vor kurzem konnten in unserem Arbeitskreis durch Reaktion von Metallhydriden mit Tritylsalzen hochreaktive Komplexe der Art $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{LMX}$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{PR}_3$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$, PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^-) mit schwach koordinierenden Anionen dargestellt werden.

In der vorliegenden Arbeit werden neue Hydridkomplexe und deren Reaktionen vorgestellt. Insbesondere sollte versucht werden, die Koordination von BF_4^- durch NMR - Spektroskopie nachzuweisen.

3.	Neue kationische Komplexe mit Bis(diphenylphosphino)ethan	87
3.1	Einleitung	87
3.2	Darstellung und Eigenschaften der Komplexe <u>42</u> bis <u>44</u>	87
3.3	Diskussion der Komplexe <u>42</u> bis <u>44</u>	88
V	Reaktionen von Diphenylsulfilimin mit Carbonylmetall-	
	komplexen	92
1.	Einleitung	92
2.	Darstellung und Diskussion der Komplexe	
	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{Mo}(\text{NCO})$ <u>45</u>	
	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{W}(\text{NCO})$ <u>46</u>	92
3.	Darstellung und Diskussion der Verbindung $\text{Ph}_2\text{SNCONH}_2$ <u>47</u> ..	97
4.	Umsetzung von Diphenylsulfilimin mit $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoFBBF}_3$	99
VI	Experimenteller Teil	100
1.	Arbeitsmethodik	100
2.	Meßgeräte	100
3.	Ausgangsverbindungen	101
4.	Darstellung der Verbindungen <u>1</u> bis <u>47</u>	102
VII	Literaturverzeichnis	122
VIII	Zusammenfassung	133
	Synopse der in der vorliegenden Arbeit dargestellten	
	Verbindungen <u>1</u> bis <u>47</u>	136
	Verwendete Abkürzungen	137

Einleitung

Vor kurzem konnten in unserem Arbeitskreis durch Reaktion von Metallhydriden mit Tritylsalzen hochreaktive Komplexe der Art $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{LMX}$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{PR}_3$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X}^- = \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{AsF}_6^-, \text{SbF}_6^-$) mit schwach koordinierenden Anionen dargestellt werden.

In der vorliegenden Arbeit werden neue Hydridkomplexe und deren Reaktionen vorgestellt. Insbesondere sollte versucht werden, die Koordination von BF_4^- durch NMR - Spektroskopie nachzuweisen.

I Hydrido - Übergangsmetall - Komplexe

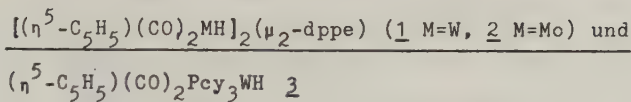
1. Einleitung

Übergangsmetallhydride sind seit 1931 bekannt, als Hieber das instabile $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ synthetisierte (1). Das erste stabile Hydrid HReCl_2 wurde 1955 entdeckt (2); seitdem finden die Übergangsmetallhydride Anwendung bei der Isomerisierung (3), Hydroformylierung (4) und katalytischen Hydrierung (5,6 S. 834) von Olefinen.

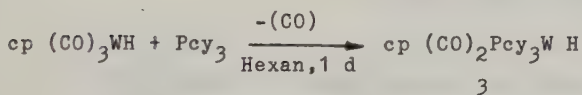
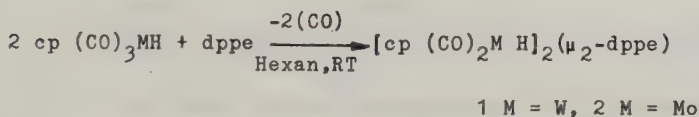
Die bekannten Hydride wurden in verschiedenen Übersichtsartikeln zusammengefaßt: (7) (Ni, Pd, Pt), (8) (Ru, Rh, Ir), (9-11) (Hydridcluster) und (12) (einkernige Komplexe).

Zweikernige Übergangsmetallverbindungen, bei denen an jedes Zentralatom ein Hydridligand gebunden ist, konnten von verschiedenen Autoren dargestellt werden (13,14,15,16). Der erste Dihydridkomplex der Art $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{MH}]_2(\mu_2\text{-dppe})$ wurde von Behrens 1980 mit Ruthenium beschrieben (17). Bald folgte die Synthese der analogen Eisenverbindung durch Cutler (18) und Davies (19,20).

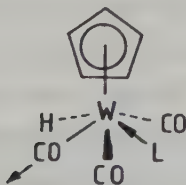
2. Darstellung der neuen Hydrido - Komplexe



Die Darstellung von 1, 2 und 3 erfolgte analog zu Poilblanc (21) und Green et al. (22) gemäß:



Der Vorteil der thermischen Reaktion ist, daß immer nur eine Carbonylgruppe substituiert wird. Eine Formylzwischenstufe der Art $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{PR}_3\text{M}(\text{CO-H})$ ist unwahrscheinlich, da die Bindungsenergie von M - H mit ca. 300 kJ/mol relativ hoch ist (5, s.u. §). Da auch kein Isotopeneffekt (H/D) gefunden wurde, schlugen Green et al. für den Übergangszustand eine bimolekulare $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion vor (22):



§ Anmerkung: Formyl-Komplexe sind auf anderem Weg von Graham(23) u. Casey et al. (24) dargestellt worden.

Die Verbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Pcy}_3$ W H 2 bildet sich erst bei ca. 70°C in siedendem Hexan. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der Sperrigkeit des Pcy_3 -Liganden. Auch Haines et al. fanden bei Substitution von CO eine deutlich verminderte Reaktivität von Pcy_3 im Vergleich zu P Ph_3 (25).

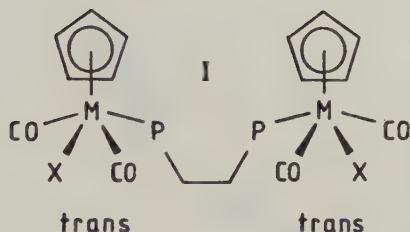
3. Diskussion der Diphosphin-verbrückten Komplexe 1 und 2

Im IR-Spektrum von 1 und 2 können zwei starke Banden den $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingungen zugeordnet werden:

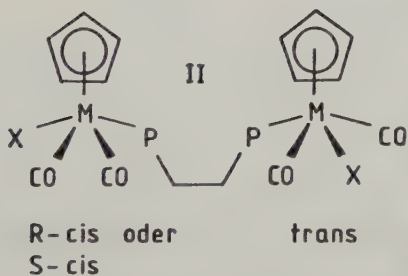
1922 vs/ 1828 vs 1 und 1927 vs/ 1844 vs 2. Aus dem Intensitätsverhältnis kann auf überwiegendes Vorliegen der cis-Form an jedem Metallatom geschlossen werden (26). Cis- und trans-Isomere sollten sich durch ihre $\nu(\text{CO})$ -Banden unterscheiden, aber bei Substituenten mit mittleren Elektro-negativitäten (wie z.B. Hydrid) sind die Verschiebungen oft sehr klein und, durch die Breite der Linien bedingt, in der Regel nicht aufgelöst (27, 21). Die Lage und Intensität der Banden stimmt mit den Daten der vergleichbaren Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{P Ph}_3\text{M H}$ (M = Mo, W) gut überein (s. Tabelle 1).

Bei den Verbindungen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MX}]_2(\mu_2\text{-dppe})$ (M = Mo, W; X = H, BF_4 , Hal, PR_3 , Aceton) sind Isomere möglich, die sich durch die ^1H -Signale der Cyclopentadienyl-Ringe im NMR-Spektrum unterscheiden lassen sollten:

Anzahl der cp-Signale
im ^1H -NMR



1 d



1 d

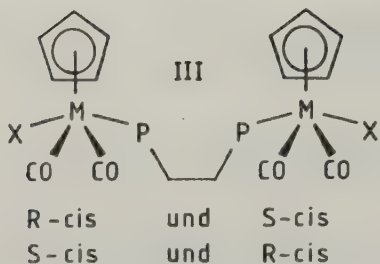
1 s

Das Cyclopentadienyl(cp)-Signal im ^1H -NMR-Spektrum ist ein Dublett d bei trans-Konfiguration und ein Singulett s bei der cis-Anordnung (28). Das Metallatom mit der cis-Konfiguration ist chiral, d.h. es treten die Enantiomere R und S auf (R und S wurden willkürlich festgelegt), die aber im NMR-Spektrum nicht unterscheidbar sind (28; 29, S.212).

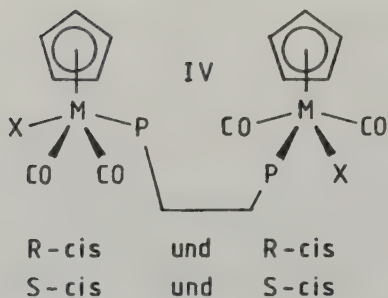
c) Bedingt durch zwei chirale Zentren können, analog zur Weinsäure, zwei Diastereomere als Enantiomerenpaare auftreten.

ten (30, 31):

Anzahl der cp-Signale
im ^1H -NMR



1 s



1 s

Bei den Halogen-Komplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MCl}]_2(\mu_2\text{-dppe})$ ($2 \text{ M} = \text{W}$, $10 \text{ M} = \text{Mo}$) treten im ^{31}P -NMR-Spektrum ein AB-System und zwei Singulets auf, die wir den Isomeren II (AB-System) und den Isomeren I, III oder IV zuordnen (s. Kap.II, 1.5)

Im ^1H -NMR-Spektrum von 2 in CDCl_3 wird nur ein Singulett

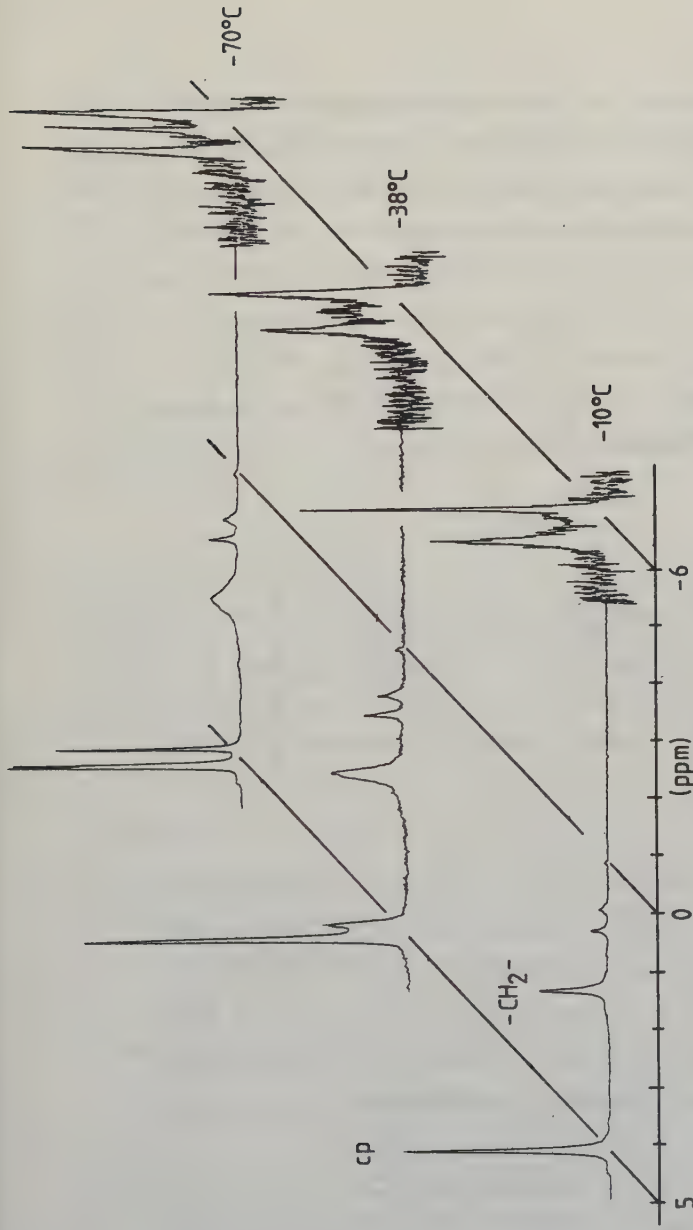
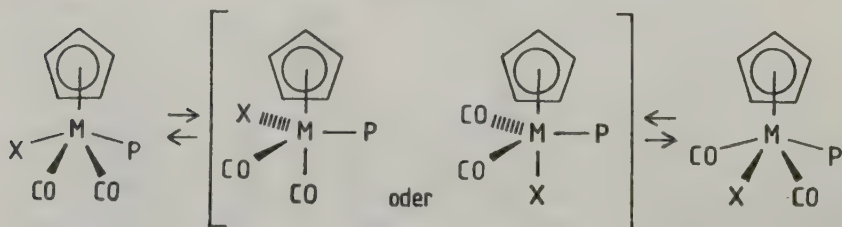


Abb. 1: ^1H -NMR-Spektren von $[(^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MoH}]_2(\mu_2\text{-dppe})$ **2** bei verschiedenen Temperaturen in CDCl_3

Die Spektren sind ab -5 ppm ca. 10-fach vergrößert. Das Signal der Methylengruppe wird mit abnehmender Temperatur immer breiter. Dies kann als weiterer Hinweis auf die Isomeren I bis IV gewertet werden, da diese zu jeweils leicht verschiedenen Lagen der Methylengruppen Anlaß geben. Das nicht abgebildete ^1H -NMR-Spektrum von **2** bei RT zeigt im Hydrbereich ein exaktes Dublett.

für die cp-Gruppe bei -10°C gefunden; d.h. die Isomeren wandeln sich bei dieser Temperatur rasch ineinander um, wie es üblicherweise für derartige Systeme gefunden wird. Die Enthalpie-Differenz ΔH zwischen den cis- und trans-Isomeren beträgt etwa 0,4 bis 2,1 kcal/mol und die freie Aktivierungsenergie ΔG^* liegt zwischen 12 und 16 kcal/mol (28,21).

Die Umwandlung cis $\rightleftharpoons$ trans erfolgt über eine trigonale Bipyramide als Zwischenstufe,



wobei wahrscheinlich der Wasserstoff oder ein Carbonyl die zweite apicale Position einnehmen (28,32,33). Die Hydridsignale von 2 befinden sich bei -10°C noch im Koaleszenzbereich der cis- und trans-Isomeren (s. Abb.1). Die Erklärung dürfte in der größeren Differenz der chemischen Verschiebung der Hydridsignale, verglichen mit dem gegenseitigen Abstand der cp-Signale, liegen (29,S.242).

Betrachtet man die ^{31}P -NMR-Spektren von 1 und 2, so findet man jeweils nur ein Signal, was ebenfalls durch Mitte-

lung der Signale zu erklären ist. Dies ist etwas überraschend, da in der Regel die Trennung der Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum deutlich größer ist als im ^1H -NMR-Spektrum (34). Würde man ein Tieftemperatur-Spektrum aufnehmen, so sollten die Signale der cis- und trans-Isomeren eng beieinander liegen.

Von der Verbindung 2 wurden temperaturabhängige Spektren und mit ihnen die Grenzwerte der cis- und trans-Kopplungskonstanten $^2J(^{31}\text{P}^1\text{H}_{\text{Hydr.}})$ erhalten (s. Abb. 1). Wendet man die Formel von Faller

$$J_{\text{gemittelt}} = x \cdot J(\text{cis}) + (1-x) \cdot J(\text{trans})$$

an, so kann das angenäherte Verhältnis der cis-trans-Isomeren bei Raumtemperatur aus den Kopplungskonstanten J (gemittelt), J (cis) und J (trans) abgeschätzt werden (28). Dies gilt allerdings nur, wenn J (cis) und J (trans) temperatur- und lösungsmittelunabhängig sind. Außerdem wird für $^1J(^{183}\text{W}^{31}\text{P})$ und für $^1J(^{183}\text{W}^1\text{H})$ jeweils eine positive Kopplungskonstante angenommen (21, 28). Wir haben weder die Möglichkeit, das Vorzeichen von $^1J(^{183}\text{W}^{31}\text{P})$, noch das von $^1J(^{183}\text{W}^1\text{H}_{\text{Hydr.}})$ zu bestimmen, da hierzu wechselweise die Tieffeld- und Hochfeld-Satelliten von Wolfram entkoppelt werden müßten.

Formt man obige Gleichung um, so erhält man:

$$x = \frac{J(\text{gemittelt}) - J(\text{trans})}{J(\text{cis}) - J(\text{trans})}$$

(x = Molenbruch des cis-Isomeren)

Es ergeben sich bei Raumtemperatur als grobe Näherungen:

in CD_2Cl_2 75% cis und 25% trans

in CDCl_3 88% cis und 12% trans

Die Integration der cp-Signale im NMR-Spektrum liefert in CD_2Cl_2 bei -50°C etwa 66% cis und 34% trans und in CDCl_3 bei -70°C ungefähr 73% cis und 27% trans. Das Auftreten von drei cp-Signalen in CDCl_3 bei -70°C weist auf die Richtigkeit der anfangs gemachten Annahme hin, wonach die Isomere I - IV auftreten können. Durch den Vergleich mit der von Casey et al. (24) dargestellten Verbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{Re-CO-OCH}_2\text{-Re}(\text{CO})(\text{NO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ bei der im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vier cp-Signale auftreten ($=4,956; 4,958; 5,032; 5,034$ ppm), ordnen wir versuchsweise die Signale bei 5,13 und 5,08 den möglichen Diastereomeren III und IV oder den Isomeren II und III (bzw. IV) zu. Die recht große Differenz von ca. 0,3 ppm, relativ zum Signal bei 4,82 ppm, kommt dann durch cis/trans-Isomerie zustande.

Von 1 wurde kein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei tiefer Temperatur aufgenommen. Dennoch kann man aus der Größe der Kopplungskonstante $^2J(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 55$ Hz bei Raumtemperatur mit einiger Sicherheit ableiten, daß ebenfalls ein geringer Teil in der trans-Konfiguration vorliegt und somit Anlaß zu den Isomeren I - IV gibt.

Die Lage der cp-Signale von 1 und 2 stimmt mit den Vergleichskomplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{MH}$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) ebenso wie die jeweilige Kopplungskonstante $^2J(^{31}\text{P}^1\text{H})$ relativ gut überein.

Vergleicht man unsere Ergebnisse mit denen von Faller et

Nr.	Verbindung	¹ H		³¹ P δ(ppm)	J (Hz)	Phase	IR		Lit.
		Temp.	δ(ppm)				ν(CO), ν(MH)		
1	[cp(CO) ₂ WH] ₂ (μ ₂ -dppe)	RT	5,02 s 2,35 m -7,44 d	34,1 b)	² J(³¹ P ¹ H)=55	KBr Nujol	1922vs, 1872m, 1828vs, 1805m 1913vs, 1867s, 1821vs, 1800m		
2	[cp(CO) ₂ MoH] ₂ (μ ₂ -dppe)	RT	4,94 s 2,24 -5,89 d	68,0 b)	² J(³¹ P ¹ H)=50,2	KBr CH ₂ Cl ₂	1927vs, 1844vs, 1815sh 1932vs, 1850vs		
		-70°	5,13 s 5,08 s 4,82 s a) 2,22 m -5,89 d -6,08 d	cpc cpc cpc CH ₂ ^{tr} H _C H _C ^{tr}	² J(³¹ P ¹ H _C)=54,2 ² J(³¹ P ¹ H _{tr})=21,5				
2	cp(CO) ₂ Pcy ₃ WH	RT	5,27 s 1,82 bis 1,23 m -7,74 d	43,2 cy H	² J(³¹ P ¹ H)=61 ¹ J(¹⁸³ W ¹ H)=43 ¹ J(¹⁸³ W ³¹ P)=273	KBr CH ₂ Cl ₂	1910vs, 1895sh, 1855s, 1821vs, 1799m 1916vs, 1822vs		
	cp(CO) ₂ PPh ₃ WH	-63°	5,18 s 4,94 s a) -6,90 d -7,63 d	cpc cpc ^{tr} H _C H _C ^{tr}	² J(³¹ P ¹ H _C)=65,2 ² J(³¹ P ¹ H _{tr})=22 ¹ J(¹⁸³ W ¹ H _C)=45 ¹ J(¹⁸³ W ¹ H _{tr})=50	KBr CH ₂ Cl ₂	1922vs, 1867s, 1828vs 1923s, 1835vs		
	cp(CO) ₂ PPh ₃ MoH	-40°	-5,33 d -6,14 d	74,3 b)	² J(³¹ P ¹ H _C)=64 ² J(³¹ P ¹ H _{tr})=21,4	KBr CH ₂ Cl ₂	1933s, 1923s, 1848vs, 1785w 1936vs, 1856vs		(28) (96b)

Tabelle 1:

Spektroskopische Daten von 1, 2 und 2, sowie von einigen Vergleichsverbindungen

NMR-Spektren in CDCl₃ (=7,24ppm) als LM, wenn nicht anders vermerkt; ¹H_{tr}/¹H_C = Hybrid trans/ cis zu PR₃; cpc_{tr}/ cpc = Carbonyl trans/ cis zueinander (bei trans: der Phosphor koppelt mit den Protonen des cp-Ringes) a) die Kopplung J(³¹P¹H_{cp}) ist nur dann größer als Null (max. 2,8 Hz), wenn PR₃ trans zu H ist. Das Dublett konnte nicht aufgelöst werden. b) in CD₂Cl₂

al.(28) und Poilblanc (21), so läßt sich für die Verbindungen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{PR}_3\text{MH}$ zusammenfassend sagen:

- Die Lage der cis- und trans-Hydridubletts zueinander ist stark von R und anscheinend auch vom Lösungsmittel abhängig.

- Die Linienform des Hydridsignals ist im Koaleszenzbereich kompliziert und unseres Wissens nicht erschöpfend erklärt worden (35).

- Das cp-Signal der trans-Verbindung liegt ca. 0,1 bis 0,3 ppm (relativ zum cis-Isomeren) zu niedrigeren Frequenzen hin verschoben.

- Die relativen chemischen Verschiebungen von Diastereomeren untereinander sind kleiner als die shifts, die durch cis- oder trans-Isomerie verursacht werden.

4. Diskussion von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Pcy}_3\text{WH}$ 2

Die ^1H -NMR-Spektren stimmen mit denen von vergleichbaren Verbindungen gut überein. Das cp-Signal ist bei Raumtemperatur ebenso gemittelt, wie das Dublett des Hydrids. Die ebenfalls gemittelte Kopplungskonstante $^1J(^{183}\text{W}^1\text{H}) = 43 \text{ Hz}$ liegt im üblichen Bereich von 30 - 80 Hz (36,12), wie die Kopplung $^1J(^{183}\text{W}^{31}\text{P}) = 273 \text{ Hz}$, die sich etwa zwischen 172 und 480 Hz erstreckt (37,38).

5. Anmerkung zu der Verbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{WH}$

Poilblanc et al.(21) bestimmten schon 1970 die ^1H -NMR-Daten des Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{WH}$ in d^8 -Toluol. Wir fanden

in CDCl_3 stark abweichende Werte, wobei die Dubletts der Hydridsignale nebeneinander liegen und nicht, wie Poilblanc et al. berichten, überlagert sind. Für die Kopplung $^1\text{J}(^{183}\text{W}^1\text{H}_{\text{cis}})$ und $^1\text{J}(^{183}\text{W}^1\text{H}_{\text{trans}})$ fanden wir verschiedene Werte (s. Tab. 1).

6. Versuch der Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{W-PPh}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-PPh}_2$

Bei dem Versuch, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{W-PPh}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-PPh}_2$ durch langsames Eintropfen einer Lösung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WH}$ in dpe zu erhalten, isolierten wir lediglich die Verbindung 1. Die analogen Eisenverbindungen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{L})(\text{H})\text{Fe-PPh}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{PR}_3$) konnten nur auf anderem Wege erhalten werden (19,20,39,40).

7. Versuch der Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{WH}]_3$ (tripod)

Durch den glatten Reaktionsablauf zu 1 und 2 ermutigt, versuchten wir die entsprechende Reaktion mit dem Liganden tripod $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_2\text{-PPh}_2)_3$, wobei hier jedoch kein einheitliches Produkt erhalten werden konnte.

II. Neue Halogeno- und Isocyanatokomplexe von Molybdän und Wolfram

1. Halogenokomplexe

1.1. Einleitung

Halogenokomplexe der Art $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{LM-X}$ ($\text{L}=\text{CO}, \text{PR}_3$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) des Molybdäns und Wolframs, sowie ihr chemisches Verhalten sind seit langem bekannt (41-44). In neuerer Zeit wurden $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeJ}]_2(\mu_2\text{-(PhO)}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{P(OPh)}_2)$ (31) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeX}]_2(\mu_2\text{-dppe})(\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J})$ (18, 45, 46) dargestellt.

1.2. Darstellung und Eigenschaften der Halogenokomplexe

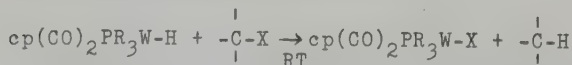
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{PR}_3\text{WX}$ ($\text{R}=\text{Me}$; 4 $\text{X}=\text{Br}$, 5 $\text{X}=\text{J}$ /

$\text{R}=\text{cy}$; 6 $\text{X}=\text{Cl}$, 7 $\text{X}=\text{Br}$, 8 $\text{X}=\text{J}$) und

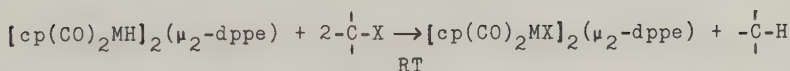
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MX}]_2(\mu_2\text{-dppe})(\text{M}=\text{W}$; 9 $\text{X}=\text{Cl}$, 11 $\text{X}=\text{Br}$, 13 $\text{X}=\text{J}$ /

$\text{M}=\text{Mo}$, 10 $\text{X}=\text{Cl}$, 12 $\text{X}=\text{Br}$, 14 $\text{X}=\text{J}$)

Da bei der Reaktion von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MX}$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{J}$) mit Phosphinen bei thermischer Reaktion Gemische von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PR}_3)\text{MX}$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2\text{M}]^+$ oder gar $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PR}_3)_2\text{MX}$ entstehen (47, 48), wählten wir die Methode von Wilkinson et al. (44) und setzten die Hydride mit Halogenkohlenwasserstoffen um:



	R	X
<u>4</u>	Me	Br
<u>5</u>	Me	J
<u>6</u>	cy	Cl
<u>7</u>	cy	Br
<u>8</u>	cy	J



	R	X
<u>9</u>	W	Cl
<u>10</u>	Mo	Cl
<u>11</u>	W	Br
<u>12</u>	Mo	Br
<u>13</u>	W	J
<u>14</u>	Mo	J

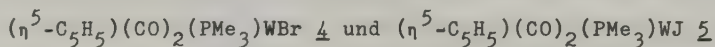
Als "Halogenquellen" verwendeten wir hierzu CCl_4 , CHBr_3 und CH_2J_2 . Die Verwendung von CHBr_3 und CH_2J_2 ist unseres Wissens neu. Da bei der Reaktion von Metallhydrid mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ auch das Produkt CHCl_3 entsteht (44), sollten sich hier die Verbindungen CH_2Br_2 bzw. CH_3J bilden, die selber wiederum halogenierend wirken können. Die Vollständigkeit der Reaktion kann mit Hilfe der IR-Spektroskopie gut verfolgt werden. Die Carbonylbanden der entstehenden Halogeno-Komplexe zeigen im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen 1, 2 und 3 einen deutlichen hypsochromen shift.

Im Gegensatz zu den Hydriden ergeben sich für die C_5H_5 -Gruppe im ^1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur keine gemittelten Spektren, weil die Aktivierungsenergie für die Umwandlung $\text{cis} \rightleftharpoons \text{trans}$ ca. 24 kcal/mol beträgt, und somit bei Raumtemperatur ein "starres" Molekül vorliegt. Daher

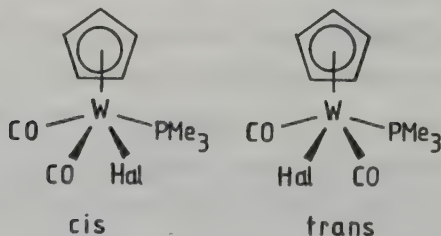
besteht die Möglichkeit durch Säulen- oder Dünnschicht-Chromatographie die Komplexe in ihre cis- und trans-Isomere zu trennen.

Die Löslichkeit der Verbindungen nimmt vom Chlorid über Bromid zum Jodid hin, und vor allem von den einkernigen zu den zweikernigen Verbindungen, stark ab. Das hat auf der einen Seite zur Folge, daß die Jodo-Derivate oft ohne Fällungsmittel von selbst ausfallen, auf der anderen Seite, daß von 12, 13 und 14 keine ^{31}P -NMR-Spektren mehr erhalten werden konnten. Alle beschriebenen Komplexe von 4 bis 14 sind unter Argon bei Raumtemperatur wochenlang lagerbar.

1.3. Diskussion der cis/trans-Isomere von



Die Komplexe 4 und 5 konnten durch Säulenchromatographie an Kieselgel in die cis- und trans-Isomere getrennt werden (49,50).



Die erste Fraktion enthielt jeweils die cis-Isomere und die zweite die trans-Isomere. Bei 5 erwarteten wir aus sterischen Gründen einen höheren Anteil der trans-Form als in 4. Wir erhielten jedoch das Gegenteil: die Verbindung 4 liegt überwiegend in der trans-Form vor, die Verbindung 5 überwiegend als cis-Isomer. Letzteres ist wohl dadurch zu erklären, daß im Zuge der Aufarbeitung das CHBr_3 (Siedepunkt $149,5^\circ\text{C}$) bei Raumtemperatur, das CH_2J_2 (Siedepunkt 182°C) jedoch bei ca. 70°C abgezogen wurde, und sich daher das thermodynamisch meist stabilere cis-Isomer ausbildete. Außerdem schwankt die Isomerenverteilung auch bei relativ gleichen Bedingungen zum Teil beträchtlich.

Von den getrennten Isomeren der Verbindung 4 wurden in CH_2Cl_2 gedehnte IR-Spektren in Extinktion, unter Kompensation des Lösungsmittels, gemessen. Aus dem relativen Flächenverhältnis (I) der beiden Carbonylstreckschwingungen kann der Winkel (2θ) zwischen den Carbonylgruppen ermittelt werden (26,51,52).

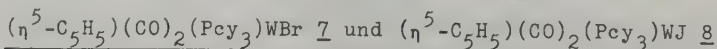
$$2\theta = 2 \arctan \sqrt{\frac{I_{\text{asymm.}}}{I_{\text{symm.}}}}$$

Die Bande bei höheren Frequenzen wird dabei der symmetrischen Schwingung zugeordnet. Für das trans-Isomer von 4 ergibt sich ein Winkel von 120° , während für das cis-Isomer der überraschend große Wert von $101,5^\circ$ gefunden wird (51, 43). In den ^1H -NMR-Spektren des cis-Isomers von 4 erscheint allerdings, durch unvollständige Trennung auf der Säule be-

dingt, das Signal des trans-Isomeren mit einem Anteil von ca. 7%. Es muß daher wohl der oben errechnete Wert von 101,5° um einige Grade nach unten korrigiert werden. Das cp-Signal des trans-Isomeren ist bei 4 und 5 jeweils um etwa 0,2 ppm nach niedrigeren Frequenzen verschoben. Das Signal ist ein Dublett, bedingt durch die Kopplung mit ^{31}P . Bei dem cis-Isomeren von 5 liegt offenbar der seltene Fall vor, daß das cis-Isomere ebenfalls durch Kopplung mit ^{31}P in ein Dublett aufgespalten wird(28). Die Verbindung 5 wurde schon früher durch Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WJ}$ mit PMe_3 dargestellt(53). Die von den Autoren ermittelten IR- und ^1H -NMR-Daten weichen teilweise erheblich von unseren Werten ab.

Da wir bei der chromatographischen Trennung immer nur geringe Mengen isolierten, konnten weitere Möglichkeiten, die Konfiguration festzulegen, z.B. die Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums der Carbonylliganden (54) oder eines ^{31}P -NMR-Spektrums des Phosphanliganden (55), nicht realisiert werden.

1.4. Diskussion von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{Pcy}_3)\text{WCl}$ 6,



Die Darstellung der Komplexe 6 bis 8 erfolgte nach der in II, 1.2. beschriebenen Methode, wobei ein Gemisch der cis- und trans-Isomeren erhalten wurde. Die C-Analysen weichen z.T. stark von den errechneten Werten ab, was wir allgemein bei Komplexen dieser Art beobachteten.

Die IR-Spektren weisen 6 bis 8 überwiegend als cis-Isomere aus, wobei die Bandenlagen und Intensitäten recht ähn-

lich sind. Das ^1H -NMR-Spektrum erweist sich hier wiederum als empfindlicheres Hilfsmittel: Während in 6 nur ein cp-Signal (Singulett, cis) beobachtet wird, kann man in 7 schon ein sehr kleines Signal bei 5,28 ppm versuchsweise dem trans-Isomeren zuordnen. In 8 schließlich ist ein Dublett mit $^2J(^{31}\text{P}^1\text{H}_{\text{Hydr.}}) = 1,5 \text{ Hz}$ zu erkennen. Jod ist sterisch anspruchsvoller als Brom oder gar Chlor; dies führt zu einer stärkeren Wechselwirkung mit dem sperrigen Liganden Pcy_3 , wodurch das Gleichgewicht zugunsten des trans-Isomeren verschoben wird(48).

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von 6 bis 8 zeigt jeweils nur ein Signal, was als weiterer Hinweis auf das Überwiegen der cis-Form gedeutet werden kann. Bei 6 und 7 konnten Wolfram-Satelliten mit einer Kopplung $^1J(^{183}\text{W}^{31}\text{P}) = 264 \text{ Hz}$ beobachtet werden. Die Abschirmung des Phosphorkerns nimmt von Chlor über Brom zum Jod hin zu.

1.5. Diskussion der Diphosphin-verbrückten Komplexe 9 bis 14

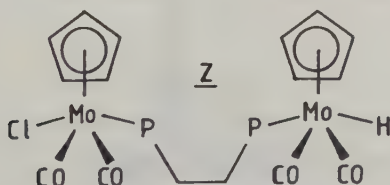
Zur Absicherung der neuen Dihydridkomplexe 1 und 2 lag es nahe, Derivate davon herzustellen. In der Literatur sind 9, 10 und 14 bereits bekannt; sie wurden jedoch auf anderem Wege dargestellt und NMR-spektroskopisch noch nicht charakterisiert (42,43,47). Die Verbindungen 9 bis 14 können als Isomere I bis IV vorliegen (s.Kapitel I,3) und daher bis zu fünf cp-Signale im ^1H -NMR-Spektrum hervorrufen. Durch die eingangs erwähnte schlechte Löslichkeit konnten nur von 9, 10 und 11 gute Spektren erhalten werden. Im ^1H -NMR-Spektrum

weisen die Verbindungen 9 bis 14 mindestens drei cp-Signale auf, die wir in zwei Signalgruppen einteilen können. Die Gruppe im tieferen Feldbereich ordnen wir den möglichen cis-Konfigurationen, die im höheren Feldbereich den trans-Konfigurationen zu. Bei der Integration der cp-Signale im ^1H -NMR-Spektrum nimmt der Anteil der trans-Isomeren vom Chlorid über Bromid zum Jodid hin deutlich zu. Die kleineren chemischen Verschiebungen in einer Signalgruppe werden wahrscheinlich, ähnlich wie bei den Hydriden (s. Kapitel I,3), durch die Isomere II,III oder IV (cis-Konfiguration) bzw. I und II (trans-Konfiguration) hervorgerufen. In den Komplexen 12,13 und 14 treten bei der trans-Signalgruppe mehr als zwei cp-Signale auf, was als Hinweis für das Auftreten von Rotameren gedeutet werden kann (s.Kapitel IV,3.3).

Im IR-Spektrum liegen die Chloro-Verbindungen 9 und 10 überwiegend in der cis-Konfiguration vor, während bei den Bromo-Komplexen 11 und 12 eine Mittelstellung zu beobachten ist. Bei 13 und 14 überwiegt dagegen die trans-Konfiguration. Diese Korrelation stimmt mit den relativen Intensitäten im ^1H -NMR-Spektrum überein. In keinem der Fälle konnten in Lösung vier getrennte Banden für die jeweiligen cis- und trans-Isomeren beobachtet werden (51). Im System $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PR}_3)\text{MX}$ (M=Mo,W; X=Cl,Br,J) werden in der Regel auch in Lösung nur zwei Banden gefunden (28,43,50). Eine Unterscheidung von Rotameren ist daher in keinem Fall möglich (56).

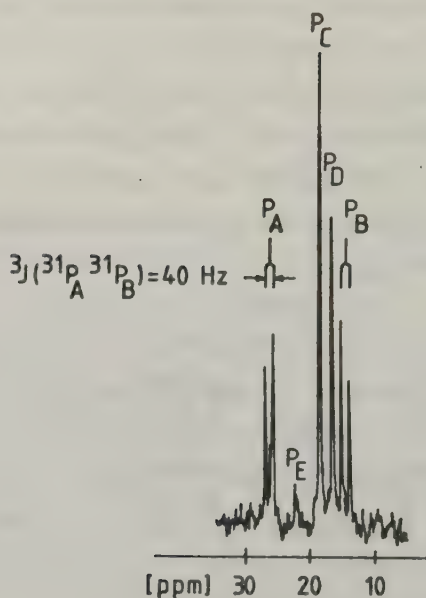
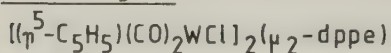
Die Verbindungen 9 bis 14 zeigen im ^1H -NMR-Spektrum von +10 bis ca.-12 ppm kein Hydridsignal. Führt man die Chlorierung von 2 zu 10 aber nicht mit $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, sondern mit

CDCl_3 durch, so findet man im Hydrid-Bereich nach einigen Stunden zwei einander sich überlagernde Dubletts ($-5,78 \text{ d}$, $^2J(^{31}\text{P}^1\text{H}_{\text{Hydr.}}) = 52 \text{ Hz}$; $-5,85 \text{ d}$, $^2J(^{31}\text{P}^1\text{H}_{\text{Hydr.}}) = 51 \text{ Hz}$). Im cp-Bereich treten Signale von 2 und 10 auf. Wir ordnen nun versuchsweise das Dublett bei $-5,85 \text{ ppm}$ dem Komplex 2 und das andere bei $-5,78 \text{ ppm}$ der Zwischenstufe 2 zu, da ein simultaner Austausch beider Wasserstoffatome gegen Chlor unwahrscheinlich ist.

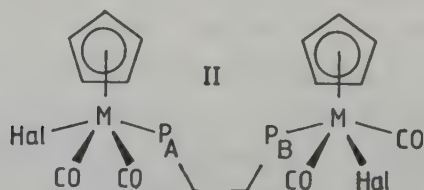


Die ^{31}P -NMR-Spektren von 2, 10 und 11 sind ebenfalls von Interesse, weil schon in dem scheinbar "einfachen" Komplex $(\text{CO})_5\text{W}(\mu_2\text{-dppe})\text{W}(\text{CO})_5$ kein $\text{AA}'\text{X}$ -, sondern ein ABX -System vorliegt(57). Die ^{31}P -NMR-Spektren von 10 und 11 ähneln stark dem von 2 :

Abbildung 2: ^{31}P -NMR von



Man erkennt, daß P_A den linken, P_B den rechten Teil eines AB-Systems darstellt. Die Komplexe 9 bis 11, und wahrscheinlich auch 12 bis 14, liegen somit sicher auch als Isomere II vor (s. Kapitel I,3):



Die Differenz $\Delta\delta = \delta P_A - \delta P_B$ ist im Falle des Molybdänkomplexes 10 mit 18,3 ppm deutlich größer als bei den Wolframkomplexen 9 und 11 mit 11,6 bzw. 13,3 ppm. Das bedeutet, daß sich der cis- und trans-Teil des Isomers II beim Molybdän magnetisch stärker unterscheidet, als es beim Wolfram der Fall ist. Eine Zuordnung von P_A oder P_B zu dem cis- oder trans-Teil des Isomers II erscheint schwierig, da zu wenig vergleichbare Daten aus der Literatur vorliegen (55). Dasselbe gilt für P_C , P_D und P_E (Isomere I, III und IV). In einem Fall besitzen diastereomere Phosphine sogar exakt dieselbe Lage im ^{31}P -NMR-Spektrum (31). Die Kopplungskonstante $^3J(^{31}\text{P}_A \ ^{31}\text{P}_B) = 40 \text{ Hz}$ (10,11) bzw. 41 Hz (9) liegt in derselben Größenordnung, wie sie von Farlane et al. mit 34 Hz an unkoordiniertem dppe gefunden wurde (58). Wenn man die chemischen Verschiebungen der Phosphin-Signale von 9 bis 11 mit dem Wert von unkoordiniertem dppe bei -13,2 ppm (59) vergleicht, so findet man beim Molybdän-Komplex einen deutlich größeren shift zu tieferem Feld als beim Wolfram.

Von der Verbindung 14 wurde aus der Reaktionslösung direkt eine Probe für ein ^{31}P -NMR-Spektrum entnommen, weshalb wir die Daten nur unter Vorbehalt und ohne Diskussion angeben möchten.

Da wir die Reaktion immer bei Raumtemperatur durchführten, lag die Vermutung nahe, daß sich durch kinetische Kontrolle die möglicherweise thermodynamisch nicht stabilsten Isomere ausbilden. Deshalb erhitzten wir 13 24 Stunden in siedendem Toluol. Anschließend konnte IR-spektroskopisch

Tabelle 2: Spektroskopische Daten der Verbindungen 4 bis 16, sowie einiger Vergleichsverbindungen

Nr.	Verbindung	¹ H δ (ppm)	³¹ P δ (ppm)	Kopplungsconst. J (Hz)	IR		Lit.	
					Phase	ν (CO)		
4	cp(CO) ₂ PMe ₃ WBr	5,49 1,72 5,27 1,70	s cp _c d Me d cp _{tr} d Me	2J(³¹ P ¹ H _{Me})=9,8 J(³¹ P ¹ H _{cp})=2,4	CH ₂ Cl ₂	1951s, 1851s (cis) 1968s, 1865vs(trans)		
5	cp(CO) ₂ PMe ₃ WJ	5,64 1,88 5,43 1,79	d op _c d Me d cp _{tr} d Me ^{a)}	J(³¹ P ¹ H _{cp})=0,7 J(³¹ P ¹ H _{cp})=2,2	CH ₂ Cl ₂	1950s, 1852s (cis) 1947s, 1858vs(trans)	53	
6	cp(CO) ₂ Pcy ₃ WCl	5,55 2,36 1,23	s cp bis m cy	21,3 b)	KBr	1937vs, 1908w, 1855sh 1843s, 1835vs, 1802w 268m (W-Cl)		
7	cp(CO) ₂ Pcy ₃ WBr	5,53 5,28 2,38 1,26	s cp c) cp bis m cy	15,7 b)	Nujol	1933vs, 1902w, 1840m 1832vs, 1799w		
8	cp(CO) ₂ Pcy ₃ WJ	5,54 5,42	s cp _c d cp _{tr} d)	13,5 b)	Nujol	1930vs, 1901w, 1851m 1835vs, 1801w		
9	[cp(CO) ₂ WCl] ₂ (μ ₂ -dppe)	7,37 5,47 5,43 5,28 5,07 5,03 2,93 2,71	m Ph s cp _c s cp _c c) s cp d cp _{tr} cp bis m CH ₂	26,3 d P _A 22,3 s P _E 18,6 s P _C 16,7 s P _D 14,7 d P ₃ e)	3J(³¹ P _A ³¹ P _B)=41 J(³¹ P ¹ H _{cp})=2,4	CHCl ₃ CH ₂ Cl ₂	1962vs, 1875vs 1957vs, 1872vs	47

Tabelle 2, Fortsetzung

Nr.	Verbindung	^1H δ (ppm)	^{31}P δ (ppm)	Kopplungsconst. J (Hz)	IR ν (CO)		Lit.
					Phase		
10	$[\text{cp}(\text{CO})_2\text{MoCl}]_2(\mu_2\text{-dppe})$ g)	7,38 5,33 5,28 4,99 2,74	m Ph s cpc s cpc d cptr m CH_2	$^3J(^{31}\text{P}_\text{A}, ^{31}\text{P}_\text{B})=40$ $J(^{31}\text{P}_\text{H}_{\text{cp}})=2,2$	KBr CH_2Cl_2	1961vs, 1873vs 272 (Mo-Cl) 1972vs, 1889vs	42
11	$[\text{cp}(\text{CO})_2\text{WBr}]_2(\mu_2\text{-dppe})$	7,46 5,44 5,40 5,06 5,02 2,86	m Ph s cpc s cpc d cptr d cptr m CH_2	$^3J(^{31}\text{P}_\text{A}, ^{31}\text{P}_\text{B})=40$ $J(^{31}\text{P}_\text{H}_{\text{cp}})=2,2$ $J(^{31}\text{P}_\text{H}_{\text{cp}})=2,0$	KBr CH_2Cl_2	1952s, 1940m, 1864vs, 1840m 1960vs, 1872vs	
12	$[\text{cp}(\text{CO})_2\text{MoBr}]_2(\mu_2\text{-dppe})$	7,37 5,29 5,26 4,97 2,80 d)	m Ph cp s cp m cp m CH_2		Nujol CH_2Cl_2	1959vs, 1875vs, br 1970vs, 1887vs	
13	$[\text{cp}(\text{CO})_2\text{WJ}]_2(\mu_2\text{-dppe})$	7,34 5,41 5,28 5,04 5,02	m Ph cp s cp m cp cp		KBr CH_2Cl_2	1941s, 1915m, 1857vs, br 1951vs, 1864vs h)	
14	$[\text{cp}(\text{CO})_2\text{MoJ}]_2(\mu_2\text{-dppe})$	7,44 5,27 5,25 5,23 4,97 4,96 2,8	m Ph cp cp cp cp cp m CH_2	$^3J(^{31}\text{P}_\text{A}, ^{31}\text{P}_\text{B})=39$	Nujol CH_2Cl_2 CH_2J_2	1950s, 1871vs, br 1845sh 1963s, 1885vs 1961s, 1881vs	42 43 47

Tabelle 2, Fortsetzung

Nr.	Verbindung	^1H δ (ppm)	^{31}P δ (ppm)	Kopplungsconst. J (Hz)	IR		Lit.
					Phase	ν (CO)	
15	$\text{cp}(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{NCO})$	5,65 d)	s cp		KBr	2235s as (NCO) 2055s, 1990m, 1960vs, br 1337w-m s (NCO)	
16	$\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}(\text{NCO})$	6,05 a)	s cp		CH_2Cl_2	2251s as (NCO) 2057s, 1961vs	
	$\text{cp}(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{WCl}$	5,70	cp	$^1J(^{183}\text{W}, ^{31}\text{P}) = 269$		1938vs, 1838vs	93
	$\text{cp}(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{WJ}$	4,90 4,73	s cp _c d cp _{tr}	$J(^{31}\text{P}^1\text{H}_{\text{cp}}) = 2,0$	CCl_4	1964s, 1884s	53
	$\text{cp}(\text{CO})_2\text{Pcy}_3\text{MoJ}$	5,48			CHCl_3	1956, 1874	42
	$[\text{cp}(\text{CO})_2\text{MoCl}]_2(\mu_2\text{-dppe})$				CHCl_3	1967s, 1880s	42
	$[\text{cp}(\text{CO})_2\text{MoJ}]_2(\mu_2\text{-dppe})$				CHCl_3	1965vs, 1880vs	43, 47
	$[\text{cp}(\text{CO})_2\text{WCl}]_2(\mu_2\text{-dppe})$				CHCl_3	1962vs, 1868vs	47
	$\text{cp}(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{Mo}(\text{NCO})$	5,46 5,1	cp _c cp _{tr}		CH_2Cl_2	2238s as (NCO) 1975m, 1875sh (cis) 1990sh, 1901s (trans)	51

NMR-Spektren in CDCl_3 ($=7,24\text{ppm}$), wenn nicht anders vermerkt; cp_{tr} / cp_{c} = Carbonyle trans/ cis zueinander (bei trans: der Phosphor koppelt mit den Protonen des cp- Ringes; $0 \leq J(^{31}\text{P}^1\text{H}_{\text{cp}}) \leq 2,8\text{ Hz}$); s = Singulett, d = Dublett, m = Multiplett a) in d^6 -Aceton ($=2,04\text{ppm}$) b) in CH_2Cl_2 c) intensitätsschwaches Signal d) in CD_2Cl_2 ($=5,33\text{ppm}$) e) die Auswertung erfolgte nach den Regeln für ein AB- System (29, S.164) f) schwerlöslich g) ^{13}C -NMR-Spektrum in d^6 -Aceton: 96,0ppm (cp) h) nach Rückflubkochen in Toluol i) aus der Reaktionslösung (in CH_2Cl_2) genommene Probe. P_A, P_B, P_C, P_D, P_E : siehe Text

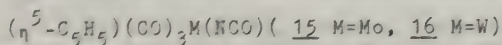
eine trans $\rightarrow$ cis -Umlagerung nachgewiesen werden.

2. Isocyanatokomplexe

2.1. Einleitung

Pseudohalogenkomplexe des Molybdäns und Wolframs wie etwa $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{M}(\text{SCN})$ sind in der Literatur seit längerem bekannt (60). Auch $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{W}(\text{NCO})$ (65) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{NCO})$ (61, 62, 63) bzw. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{Mo}(\text{NCO})$ (51, 64) wurden beschrieben.

2.2. Darstellung und Diskussion der Isocyanatokomplexe

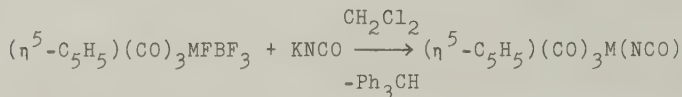


In dem Massenspektrum von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{W}(\text{NCO})$ (s. Kapitel V, 2) fanden wir bei der Massenzahl 375 ein Isotopenmuster, das auf $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}(\text{NCO})$ 16 hinwies. Wir versuchten nun auf verschiedenen Wegen 15 und 16 darzustellen.

Die Reaktion von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WCl}$ mit KNCO durch Rückflußkochen in CH_2Cl_2 ergab in geringer Ausbeute einen nicht näher charakterisierten Isocyanatokomplex [IR: KBr; 2247 cm^{-1} , 2220 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$]. Die Bildung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}]_2(\mu_2\text{-NCO})_2$ kann IR-spektroskopisch ausgeschlossen werden (66).

Die gleiche Reaktion in dem höher siedendem Lösungsmittel Toluol ergab das Dimere $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}]_2$. Aus diesem Grunde wählten wir das reaktivere System $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{-MFEF}_2$ (M=Mo, W) und ließen in einer heterogenen Reaktion

(KNCO ist in CH_2Cl_2 schwer löslich) die Reaktanden einige Tage bei -30°C reagieren:



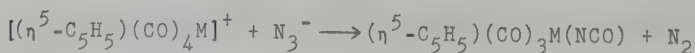
15 M=Mo

16 M=W

Da hierbei jeweils Gemische anfielen, erfolgte die Reinigung von 15 durch Kristallzüchtung und von 16 durch Chromatographie. Die erhaltenen Mengen waren jedoch so klein, daß keine Analysen durchgeführt werden konnten.

Die ermittelten IR- und ^1H -NMR-Werte stimmen in etwa mit den entsprechenden Chloroverbindungen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MCl}$ (M=Mo,W)(60) überein. Auch die symmetrische $\nu_s(\text{NCO})$ -Schwingung (1337 cm^{-1}) konnte bei 15 gefunden werden (51). Die Bindung der Isocyanato-Gruppe an das Metall erfolgt in der Regel über den Stickstoff. Interessant ist, daß wir beim Vergleich der ^1H -NMR-Spektren (15 in CD_2Cl_2 und 16 in d^6 -Aceton) für Komplexe der Art $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{L})\text{MX}$ meist einen shift von 0,2 bis 0,3 ppm zu höheren Frequenzen fanden, wenn als Lösungsmittel d^6 -Aceton anstelle von $\text{CDCl}_3/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ verwendet wurde.

Ein weiterer gangbarer Weg zu 15 und 16 wäre die Umsetzung mit Azid (61,67):

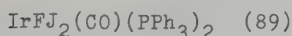
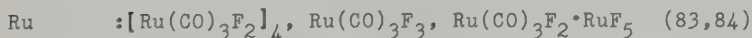
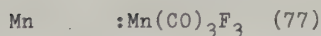
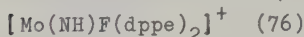
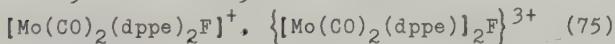
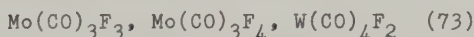
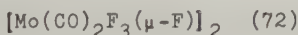
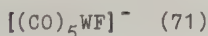
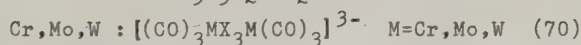


3. Massenspektrometrischer Nachweis des Carbonyl-fluoro-

Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WF}$ 17

3.1. Einleitung und Literaturübersicht

Bisher sind nur wenige carbonylhaltige Fluorokomplexe von Übergangsmetallen bekannt. Eine Übersicht über die bekannten Vertreter dieser Gruppe und einiger verwandter Verbindungen gibt folgende Auflistung:

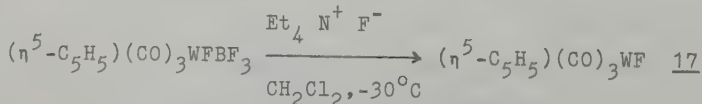


3.2. Darstellung und Diskussion von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WF}$ 17

In Carbonylfluoriden sind zwei unterschiedliche Liganden an das gleiche Metall gebunden. Der Carbonylligand stabilisiert durch Rückbindung niedere Oxydationsstufen, wohingegen Fluorid über keine freien d-Orbitale wie Cl, Br oder J verfügt und daher häufig hohe Oxydationsstufen stabilisiert (83). Die Existenz der Kationen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{LM-F-BF}_3$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$; $\text{L}=\text{CO}, \text{PR}_3$) (s. Kapitel III) veranlaßt zu der Annahme, daß auch eine terminale M-F-Bindung in unserem System stabil sein könnte (80). In anderen Systemen sind alle vier Halogenide (F, Cl, Br, J) in einer Übergangsmetall-Carbonylverbindung bekannt (s. umseitige Aufstellung).

In unserem System wirken BF_4^- , PF_6^- oder SbF_6^- (75, 77, 90) nicht als Fluorierungsmittel (Anmerkung: Die Schiemann-Reaktion ist in der Organ. Chemie die Methode der Wahl, um Fluor in Aromaten einzuführen). Wir mußten also ein stärkeres Fluorierungsmittel verwenden und versuchten, in wiederholten Reaktionen mit NH_4F und AgF in CH_2Cl_2 bei -30°C mit $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MFBF}_3$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) den entsprechenden Fluorokomplex darzustellen, was jedoch nicht gelang.

Wir führten daher die Reaktion mit in CH_2Cl_2 löslichem Tetraethylammoniumfluorid wie folgt durch:



Nun konnte als Teilerfolg ein Massenspektrum mit dem Molekül-Peak von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WF}$ 17 erhalten werden:

Massenspektrum von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WF}$ 17 (60-70°C; Direkteinlaß, 55eV; 2,5kV)

352	$\text{cp}(\text{CO})_3\text{WF}$	}	-CO
324	$\text{cp}(\text{CO})_2\text{WF}$		
296	$\text{cp}(\text{CO})\text{WF}$	}	-CO
268	cpWF		
249	cpW	}	-F
184	W		

Bei Organometallkomplexen wird der Carbonylligand in der Regel leicht eliminiert und die Abspaltung erfolgt sukzessive. Die Donorliganden Fluorid und Cyclopentadienyl sind schwerer abzuspalten (91). Das bei normalen chemischen Reaktionen äußerst selten austretende Cyclopentadienyl (48) verläßt auch hier als letzter Ligand das Zentralatom.

Es treten außerdem noch die Zerfallsreihen von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WH}$ und von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}]_2$ auf. Dies ist ein Hinweis, daß 17 auch durch Zersetzung einer anderen Verbindung oder eines Gemisches entstanden sein könnte.

Mehrfache Versuche, ein ^{19}F -NMR-Spektrum von 17 zu erhalten, schlugen fehl. Zu erwarten wäre ein Shift gewesen, der zwischen unkoordiniertem BF_4^- und koordiniertem Tetrafluoroborat liegt (vergl. III, Tabelle 4).

Da 17 zumindest unter den Bedingungen des Massenspektrums existiert und die Kombinationen cpMF (68,69) und $(\text{CO})\text{MF}$ (s. Einleitung) miteinander "verträglich" sind, sollten die Verbindungen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MF}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) isolierbar sein.

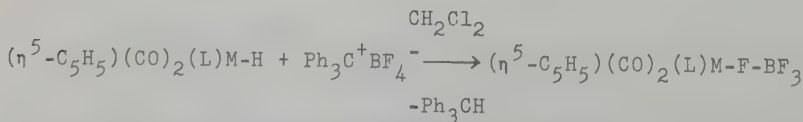
III. Darstellung, Eigenschaften und spektroskopische Untersuchungen neuer Lewis-saurer Komplexe mit Tetrafluoroborat als Ligand

1. Einleitung

In der letzten Zeit wurden verschiedene Metallkomplexe mit schwach koordinierenden Anionen wie BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- und SbF_6^- beschrieben (80,94-102). Der Nachweis der Koordination des BF_4^- -Ions an ein Metallatom M-F-BF_3 wurde bisher vor allem durch IR-Spektroskopie (94,95) und Röntgenstrukturanalyse (100) erbracht. Von Fischer et al. (101) und Kawaguchi et al. (102) wurden einige Tetrafluoroborato-Komplexe NMR-spektroskopisch untersucht. K.H.Sünkel charakterisierte vor kurzem die Verbindungen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PR}_3)\text{MoFBBF}_3$ ($\text{R}=\text{Ph}$, OPh , Et) (96). Die Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WFBF}_3$ und $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_3\text{WFBF}_3$ wurden erstmals durch K.Schlöter dargestellt und mit Hilfe der IR-Spektroskopie charakterisiert.

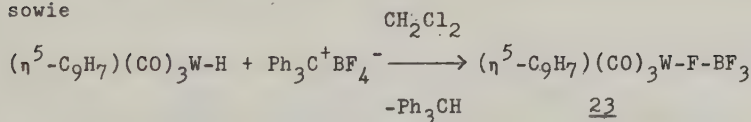
2. Darstellung und Eigenschaften der Tetrafluoroborato-Komplexe des Typs $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{LM-FBF}_3$ ($\text{L}=\text{CO}, \text{PR}_3$; $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$)

Die Darstellung der Verbindungen 18 bis 25 erfolgte durch Hydridabstraktion mit Hilfe des Tritylsalzes $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ gemäß der Reaktion:

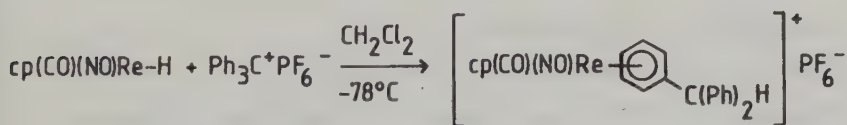


	M	L
<u>18</u>	W	PMe ₃
<u>19</u>	W	PEt ₃
<u>20</u>	W	PPh ₃
<u>21</u>	W	P(OPh) ₃
<u>22</u>	W	CO
<u>24</u>	W	dppe
<u>25</u>	Mo	dppe

sowie



Da die Kationen in 18 bis 25 "ungesättigte 16-Elektronen-Systeme" darstellen und mit Luft, insbesondere mit Wasser rasch reagieren, konnten in der Regel keine befriedigenden Analysen erhalten werden, da sich leicht der Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PR}_3)\text{W}(\text{H}_2\text{O})]^+\text{BF}_4^-$ bildet. W.A.G. Graham entdeckte vor kurzem, daß bei der Reaktion entstehendes Triphenylmethan als Ligand für das Kation wirken kann (103,104):



Ein weiteres Zerfallsprodukt ist die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_4\text{M}]^+$ (95). Die Komplexe 18 bis 25 müssen sofort nach ihrer Darstellung entweder charakterisiert oder mit einem Liganden umgesetzt werden, damit die Bildung von Zerfallsprodukten gering bleibt.

Die Deutung von ^1H -NMR-Spektren ist nicht einfach, da

meist mehrere Peaks mit recht ähnlicher chemischer Verschiebung auftreten, wodurch die Zuordnung schwierig ist. Aus diesem Grund führen wir den Nachweis der Koordination des Tetrafluoroborates mit Hilfe der IR-, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie.

3. IR-spektroskopischer Nachweis der BF_4 -Koordination von 19,20,21, sowie 24 und 25

Durch einzähnige Koordination des Tetrafluoroborates an ein Metall M-F-BF_3 ergibt sich eine Symmetrierniedrigung von T_d (freies BF_4^-) nach C_{3v} bzw. C_{2v} . Daher werden drei, manchmal auch vier $\nu(\text{B-F})$ -Banden im IR-Spektrum gefunden. Tetrafluoroborat kann auch als zweizähniger Ligand fungieren (95, 105). Dies kann aber bei uns aufgrund des Aufspaltungsmusters des koordinierten BF_4^- -Ions ausgeschlossen werden.

Eine ausführliche Diskussion und Zuordnung der Banden wurde früher schon von E.O.Fischer (94), K.Schlöter (95) und K.H.Sünkel (96) durchgeführt.

Die versuchsweise Zuordnung der Banden erfolgte durch Untersuchung der IR-Spektren während der Zersetzung der Tetrafluoroboratoverbindungen, wobei die $3\nu(^{11}\text{B-F})$ Schwingungen des koordinierten BF_4^- im Bereich zwischen 1200 und 650 cm^{-1} verschwinden und die breiten Banden des freien BF_4^- zwischen 1100 und 1000 cm^{-1} erscheinen. Bei der Anfertigung von Nujol-Spektren entstand immer auch ein Teil des üblichen Zersetzungsproduktes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{LM}(\text{H}_2\text{O})]^+\text{BF}_4^-$, das sich im Carbonylbereich von dem unzersetzten Komplex in der Lage

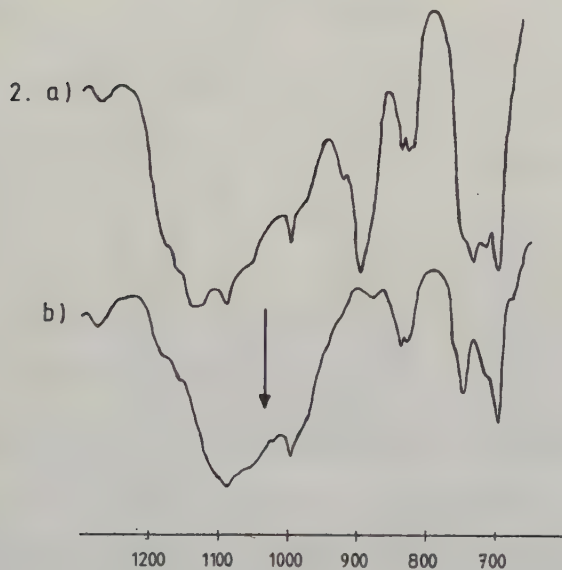
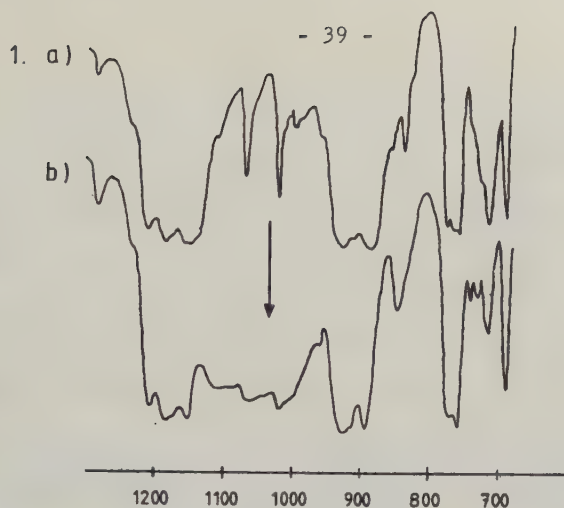


Abbildung 3: IR-Spektren von 21 und 25 im Bereich 1200 bis 700 cm^{-1} (Nujol) 1. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3\text{WFBF}_3$ 21
 2. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MoFBF}_3]_2(\mu_2\text{-dppe})$ 25 a) unzersetzter Komplex b) Zersetzung an Luft (1 Std.)

Tabelle 3: IR - spektroskopische Daten der Komplexe 19 bis 25 und einiger Vergleichsverbindungen

Nr.	Verbindung	$\nu(^1\text{BF})$ (cm^{-1})			$\Delta\nu = \nu_{\text{E}} - \nu_{\text{A}_1}^1$	$\nu(\text{CO})$ der Komplexe mit koordiniertem BF_4	$\nu(\text{CO})$ nach Zersetzung	Lit.
		E	A_1^1	A_1^2				
19	$\text{cp}(\text{CO})_2\text{PET}_3\text{WFBF}_3$	1147	877	708 a)	270	1948vs, 1865vs	1947vs, 1854vs	
20	$\text{cp}(\text{CO})_2\text{PPH}_3\text{WFBF}_3$	1148	887	720 a)	261	1988m, 1963vs, 1877vs	1958vs, 1870vs	
21	$\text{cp}(\text{CO})_2\text{P(OPh)}_3\text{WFBF}_3$	1139	882	720 a)	257	1999s, 1905vs	1995s, 1895vs	
24	$[\text{cp}(\text{CO})_2\text{WFBF}_3]_2(\mu_2\text{-dppe})$	1130	878	720 a)	252	b)	1956vs, 1864vs	
25	$[\text{cp}(\text{CO})_2\text{MoFBF}_3]_2(\mu_2\text{-dppe})$	1130	891	728	239	1984vs, 1895vs	1976vs, 1894vs	
	$(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)(\text{MeC})\text{CrFBF}_3$	1110	910	745	200			94
	$\text{cp}(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$	1130	884	722	246	2068, 1977		95
22	$\text{cp}(\text{CO})_3\text{WFBF}_3$	1149	874	704	275	2057, 1955		95
23	$\text{Ind}(\text{CO})_3\text{WFBF}_3$	1162	866	695	296	2056, 1954		95
	$\text{cp}(\text{CO})_2\text{PPH}_3\text{MoFBF}_3$	1119	901	732	218	1981vs, 1905vs		96
	$\text{cp}(\text{CO})_2\text{P(OPh)}_3\text{MoFBF}_3$	1143	-	723	-	2018s, 1942s, 1932s		96
	$\text{cp}(\text{CO})_2\text{PET}_3\text{MoFBF}_3$	1137	891	730	246	1966vs, 1879vs		96

Alle Spektren wurden in Nujol zwischen AgBr oder AgCl - Platten aufgenommen.

a) teilweise von anderen Banden überlagert

b) von den Carbonylbanden des Zersetzungsproduktes überlagert

kaum unterscheidet.

Als Maß für die Stärke der Wechselwirkung von $M - FBF_3$ kann die Größe der Aufspaltung $\Delta\nu = \nu_E - \nu_{A_1}^1$ (s. Tabelle 3) gelten (106). Hierbei sollte eine stärkere Koordination des BF_4^- -Ions einen größeren Wert von $\Delta\nu$ zur Folge haben.

Vergleicht man die Differenzen von $\Delta\nu$ miteinander, so ergibt sich, der Größe nach geordnet, diese Reihenfolge:

	Verbindung	$\Delta\nu (cm^{-1})$	M	L
<u>23</u>	$Ind(CO)_3WBF_3$	296	W	CO
<u>22</u>	$cp(CO)_3WBF_3$	275	W	CO
<u>19</u>	$cp(CO)_2PEt_3WBF_3$	270	W	PEt_3
<u>20</u>	$cp(CO)_2PPh_3WBF_3$	261	W	PPh_3
<u>21</u>	$cp(CO)_2P(OPh)_3WBF_3$	257	W	$P(OPh)_3$
<u>24</u>	$[cp(CO)_2WBF_3]_2(\mu_2-dppe)$	252	W	dppe
	$cp(CO)_3MoBF_3$	246	Mo	CO
	$cp(CO)_2PEt_3MoBF_3$	246	Mo	PEt_3
<u>25</u>	$[cp(CO)_2MoBF_3]_2(\mu_2-dppe)$	239	Mo	dppe
	$cp(CO)_2PPh_3MoBF_3$	218	Mo	PPh_3
	$(CO)_3(PMe_3)(MeC)CrBF_3$	200	Cr	

Man erkennt, daß in Komplexen der Art $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2LMF_3$ ($M=Mo, W$; $L=CO, PR_3$) das Zentralatom in erster Linie über die Größe der Aufspaltung entscheidet und dann erst der Ligand L, wobei sich aber hier keine ganz einheitliche Reihenfolge ergibt. Außerdem gibt Indenyl Anlaß zu einer stärkeren Aufspaltung als der Cyclopentadienyl- Ligand (95).

Die $\nu(\text{CO})$ - Banden der Molybdän- Komplexe sind gegenüber den Wolframverbindungen um 10 bis 20 cm^{-1} nach größeren Wellenzahlen verschoben. Eine ähnliche Tendenz wird auch bei den analogen Halogen- Komplexen gefunden (41,60,107).

4. ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopischer Nachweis der Koordination des Tetrafluoroborates

4.1. Einleitung

Der Nachweis der Koordination des Tetrafluoroborates an ein Metall wurde NMR-spektroskopisch bisher nur selten erbracht. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{mer}-(\text{MeC})\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)\text{FBF}_3$ (94) erscheint das Kohlenstoff(Carbin)-Signal nicht als Dublett, sondern als Multiplett. Im ^{31}P -NMR-Spektrum dieser Verbindung wurde kein Dublett sondern ein Quintett gefunden, entsprechend einem raschen Platzwechsel der Fluoratome des koordinierten BF_4^- -Liganden. Das ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{trans-W}(\text{CO})_4(\text{CPh})(\text{FBF}_3)$ (101) zeigte bei -50°C nur ein breites Singulett bei $\delta = -173,5$ ppm. Für $\text{trans-Pd}(\text{FBF}_3)(\text{R})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{PPH}_3$ (102) wurde im ^{19}F -NMR-Spektrum ein Doppeldublett bei etwa -155 ppm und ein eng benachbartes, zu höheren Frequenzen verschobenes Multiplett gefunden.

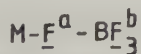
Die wenigen ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersuchten Fluorokomplexe $\text{L}_n\text{M-F}$ von Metallen in niederen Oxydationsstufen zeigen, daß das koordinierte Fluoratom durchweg sehr gut abgeschirmt ist (75,88) (s. Tabelle 4). Daher sollten sich das koordinierte Fluoratom ($\text{M}-\underline{\text{F}}-\text{BF}_3$) und die endständigen Fluoratome ($-\text{BF}_3$) in ihrer chemischen Verschiebung stark unterscheiden,

und zwar müßte die Resonanz des koordinierten Fluoratoms bei niedrigeren Frequenzen relativ zu BF_4^- auftreten.

Einen weiteren Hinweis für eine mögliche Lage der Resonanzen in M-F-BF_3 kann man aus $^1\text{H-NMR}$ -Spektren herleiten:

Bei der Koordination von Hydrid an ein Metall erfolgt meistens ein starker Shift zu höherem Feld (z.B. bei $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WH}$ $\delta = -7,33 \text{ ppm}(\text{H}_{\text{Hydr.}})$ (36). Hat das Wasserstoffatom gar eine verbrückende Funktion M-H-M ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}, \text{Fe}, \text{Mn}$), so liegen die Werte meist noch weiter zu niedrigeren Frequenzen hin verschoben (12,108). Da freies Tetrafluoroborat im $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum bei -150 ppm liegt, wählten wir deshalb einen Meßbereich von +20 bis -550 ppm.

Die Benennung der ^{19}F -Atome ist wie folgt festgelegt:



4.2. Diskussion der ^{19}F -NMR-Spektren

4.2.1. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WFBF}_3$ 22

Bei dem Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WFBF}_3$ 22 erscheint das Signal der $\underline{\text{F}}^{\text{b}}$ -Atome als Dublett bei -153,2 ppm und $\underline{\text{F}}^{\text{a}}$ als Quartett (1:3:3:1) bei -394,3 ppm. Die Kopplungskonstante $^2J(^{19}\underline{\text{F}}^{\text{a}}^{19}\underline{\text{F}}^{\text{b}})$ beträgt 99 Hz (s. Abbildung 4). Die extreme Lage von $\underline{\text{F}}^{\text{a}}$ kann wahrscheinlich auch durch die Tatsache erklärt werden, daß, anders als bei den oktaedrischen Komplexen, trans zu $\underline{\text{F}}^{\text{a}}$ kein Ligand mit starkem trans-Effekt lokalisiert ist (12). Eine ähnliche chemische Verschiebung wurde für die äquatorialen

Fluoratome in $[\text{F}_5\text{Ru}(\text{NO})]^{2-}$ festgestellt, die mit dem axialen Fluoratom eine Kopplungskonstante $^2J(^{19}\text{F}_e\ ^{19}\text{F}_a)$ von 70 Hz besitzen (109). In der Verbindung F_5WOMe hat die Kopplung $^2J(^{19}\text{F}_e\ ^{19}\text{F}_a)$ den Wert 66 Hz (110).

Die chemischen Verschiebungen im ^{19}F -NMR-Spektrum sind nicht so einfach wie im ^1H -NMR-Spektrum zu erklären (111, S. 105). Der shift hängt von der Abschirmungskonstante σ ab, die sich aus folgenden Termen zusammensetzt:

$$\sigma = \sigma(\text{dia}) + \sigma(\text{para}) + \sigma(\text{andere Kerne}) + \sigma(\text{Medium})$$

Für das am jeweiligen Ort wirksame Magnetfeld ergibt sich:

$$H_{\text{eff}} = H_0 - \sigma H_0$$

Bei schwereren Kernen wie ^{13}C , ^{19}F und ^{31}P überwiegt $\sigma(\text{para})$ gegenüber allen anderen Abschirmungskonstanten und bewirkt so die großen chemischen Verschiebungen (38). Verbindungen des "zweiwertigen" Wolframs sind häufig gefärbt, d.h., daß die Energiedifferenz zwischen angeregten elektronischen Zuständen und dem Grundzustand nicht so groß ist wie in farblosen Verbindungen. Es erfolgt daher ein stärkeres "Mischen" zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand; $\sigma(\text{para})$ wird folglich groß (12,35).

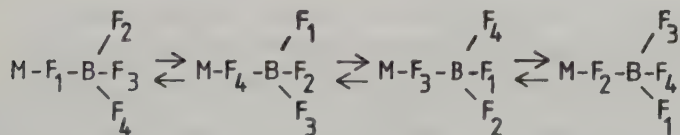
Die Integration von $\underline{\text{F}}^b$ zu $\underline{\text{F}}^a$ liefert, wie in den Komplexen $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_3\text{WFBF}_3$ 23 und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PET}_3)\text{-WFBF}_3$ 19, das Verhältnis 3 : 1. Das Signal des freien, unkoordinierten BF_4^- bei -149,4 ist sehr intensitätsschwach, so daß die Verbindung sicher zu mehr als 95 % als $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WFBF}_3$ 22 vorliegt. Dieses vereinfachte Spektrum war nicht unbedingt zu erwarten, da noch andere NMR-aktive Kerne, wie ^{183}W (14,3%; $I=1/2$) und ^{11}B (81%; $I=3/2$), anwe-

send sind.

Die Kopplungen $^1J(^{19}\underline{F}^a \ ^{11}\text{B})$, $^1J(^{19}\underline{F}^b \ ^{11}\text{B})$ und $^1J(^{183}\text{W} \ ^{19}\underline{F}^a)$ müssen also sehr klein sein (Größenordnung einige Hz), so daß sie nicht mehr aufgelöst werden können. Dies stimmt mit der gefundenen Kopplungskonstante $^1J(^{19}\text{F} \ ^{11}\text{B}) = 1 \text{ Hz}$ im freien BF_4^- -Ion überein (112,113). Der Grund für die scheinbar fehlende Kopplung Wolfram - Fluor könnte darin liegen, daß in der Bindung wenig s-Charakter enthalten ist, so daß der Fermi-Kontakt-Term sehr klein wird (12,53). Farlane et al. berichten jedoch für die Kopplungen $^1J(^{183}\text{W} \ ^{19}\text{F})$ in oktaedrischen Komplexen Werte von 12 bis 71 Hz (110).

Da die Differenz der chemischen Verschiebungen $\Delta_2 \approx (\delta \underline{F}^a - \delta \underline{F}^b) \ 20.000 \text{ Hz}$, die Kopplungskonstante $^2J(^{19}\underline{F}^a \ ^{19}\underline{F}^b)$ aber nur 99 Hz beträgt, und die Kerne ^{183}W sowie ^{11}B keine sichtbare Kopplung zu ^{19}F aufweisen, wurden alle Spektren nach erster Ordnung ($\delta \nu / J \geq 10$) ausgewertet.

Die Beobachtung der getrennten Signale für $\underline{F}^a$ und $\underline{F}^b$ (bei 44°C) zeigt an, daß ein Austausch langsam im Sinne der NMR-Zeitskala erfolgt.



Dies ist dann der Fall, wenn für die mittlere Lebensdauer τ in diesen Zuständen $\tau \cdot \delta \nu > 1$ gilt (108;111,S.121). Es folgt daraus, daß $\tau > 5 \cdot 10^{-5} \text{ sec}$ sein muß. Erwärmt man die Verbindung schrittweise um jeweils 10°C von -52°C auf 44°C , so verbreitern sich die Linien von $\underline{F}^a$ und $\underline{F}^b$ immer mehr, und

sowohl die Kopplungskonstante $^2J(^{19}\underline{F}^a \ ^{19}\underline{F}^b)$ als auch die Intensität der Signale nehmen mit steigender Temperatur ab. Dies kann als Hinweis für eine Annäherung an den Koaleszenzpunkt gewertet werden (s. Kapitel III, 4.4).

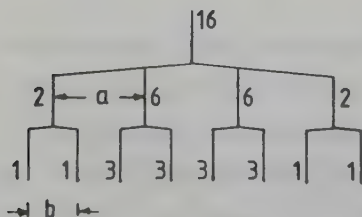
Kühlt man die Verbindung schließlich wieder auf -50°C ab, erscheint das ursprüngliche Spektrum wieder, wobei allerdings durch Zersetzung der Anteil an freiem BF_4^- etwas zunimmt.

4.2.2. $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_3\text{WFBF}_3$ 23

Bei der Verbindung $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_3\text{WFBF}_3$ 23 liegt im ^{19}F -NMR-Spektrum die geringste Differenz zwischen $\underline{F}^a$ und $\underline{F}^b$ mit $\Delta_2 = \delta \underline{F}^a - \delta \underline{F}^b = 190$ ppm vor (s. Tabelle 4). Im IR-Spektrum weist 23 jedoch die größte Differenz $\Delta\nu = \nu_{\underline{E}} - \nu_{\underline{A}_1}^1(\text{BF})$ auf (s. Tabelle 3). Der Vergleich mit den Verbindungen 19 bis 24 zeigt, daß keine Korrelation zwischen der Aufspaltung der $\nu(^{11}\text{B-F})$ -Banden im IR-Spektrum und der Differenz Δ_2 der chemischen Verschiebung im ^{19}F -NMR-Spektrum besteht.

4.2.3. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)\text{WFBF}_3$ 19

Im Komplex 19 findet man für $\underline{F}^a$ kein einfaches Quartett mehr. Jede Linie des Quartetts ist vielmehr in ein Dublett aufgespalten, was durch die Kopplung $^2J(^{31}\text{P}^{19}\underline{F}^a)$ erklärt werden kann:



relative Intensität neben
jeder Linie

a $^2J(^{19}\underline{F}^a \ ^{19}\underline{F}^b)$

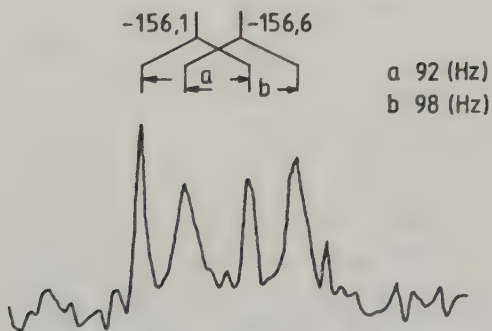
b $^2J(^{31}\text{P}^{19}\underline{F}^a)$

4.2.4. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{WFBF}_3$ 20

Bei dem Komplex 20 wurde ein schwaches, nicht aufgelöstes Signal für $\underline{\text{F}}^{\text{a}}$ bei -370,7 ppm gefunden. Der Wert von $\underline{\text{F}}^{\text{b}}$ (-156,0 ppm) liegt 4,2 ppm zu niedrigeren Frequenzen relativ zu unkoordiniertem BF_4^- .

4.2.5. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{WFBF}_3$ 18

Von 18 konnte kein Signal für $\underline{\text{F}}^{\text{a}}$ beobachtet werden (4000 Pulse, -70°C). Um so erfreulicher sind zwei Dubletts für $\underline{\text{F}}^{\text{b}}$, die dem cis- und dem trans-Isomeren von 18 zugeordnet werden können:



Zur Erklärung der deutlich breiteren Linien des Dubletts bei -156,6 ppm (-80°C) gibt es zwei Möglichkeiten:

a. Die Verbreiterung ist durch $\text{cis} \rightleftharpoons \text{cis}$ -Umwandlung bedingt, welche schon bei tieferen Temperaturen als die $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$ -Umlagerung auftreten kann. Fallner untersuchte ^1H -NMR-spektroskopisch im System $\text{A}(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})\text{MoJ}$ ($\text{A} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5, \eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$) die $\text{cis} \rightleftharpoons \text{cis}$ -Umwandlung (28,114).

b. Die Kopplung $^1J(^{19}\underline{\text{F}}^{\text{b}} ^{11}\text{B})$ ist hier größer als Null.

Tabelle 4: ^{19}F - NMR - Daten der Komplexe 18 bis 24 und einiger Vergleichskomplexe; $\text{M}-\text{F}^{\text{a}}-\text{BF}_4^{\text{b}}$

Nr.	Verbindung	^{19}F δ (ppm)		BF_4 (unk.)	Δ_1	Δ_2	$2J(^{19}\text{F}^{\text{a}}, ^{19}\text{F}^{\text{b}})$ (Hz)	$2J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}^{\text{a}})$ (Hz)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)
		F^{a}	F^{b}						
18	$\text{cp}(\text{CO})_2\text{PMe}_3\text{WBF}_3$		-156,1 d -156,6 d	-149,1 b) -151,3	4,8 5,3		92 98		-70
19	$\text{cp}(\text{CO})_2\text{PEt}_3\text{WBF}_3$	-382,5 d von q	-157,3 d	-149,7 b) -152,2	5,1	225,2	97	53	-70
20	$\text{cp}(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{WBF}_3$	-370,7	-156,0 d	-151,8	4,2	214,7	98		-80
21	$\text{cp}(\text{CO})_2\text{P(OPh)}_3\text{WBF}_3$	-392,1 d von q -417,5 d von q	-157,6 d -158,2 d	-154,3	3,3 3,9	234,5 259,3	98 98	58 50	-51
22	$\text{cp}(\text{CO})_3\text{WBF}_3$	-394,3 q	-153,2 d	-147,5 b) -149,4	3,8	241,1	99		-52
23	$\text{Ind}(\text{CO})_3\text{WBF}_3$	-347,6 q	-157,5 d -160,0 b)	-154,1	3,4	190,1	95		-58
24	$[\text{cp}(\text{CO})_2\text{WBF}_3]_2(\mu_2\text{-dppe})$	-380,5	-154,6 d -154,9 d -155,4 d	-149,1 b) -151,1 -151,4	3,5 3,8 4,3		85 92 98		-80
	$\text{cp}(\text{CO})_3\text{MoBF}_3$ a)	-371,5 q	-156,3 d	-152,1	4,2	215,2	95		-80
	$\text{cp}(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{MoBF}_3$ a)	-344 b) -391,6 q	-155,6 d	-151,9	3,7	188,4 236	90		-80
	$\text{cp}(\text{CO})_2\text{P(OPh)}_3\text{MoBF}_3$ a)	-387,4 d von q	-156,0 d	-151,9	4,1	231,4	98	46	-80

(88) $\text{M}=\text{Ir}$ -254 $\text{M}=\text{Rh}$ -271 (ppm)

(88) -232 bis -260 (ppm)

(75) -268 (ppm)

Alle Spektren in CD_2Cl_2 ; chemische Verschiebungen bezogen auf externes $\text{CFCl}_3=0$ ppm; $\Delta_1=\delta_{\text{F}^{\text{b}}-\text{BF}_4}$, $\Delta_2=\delta_{\text{F}^{\text{a}}-\text{BF}_4}$; BF_4 (unk.)=unkoordiniertes BF_4^- ; d=Dublett; q=Quartett; a)lit.(125) b)intensitätsschwach

4.3. IR-, ^{19}F - und ^{31}P -spektroskopischer Nachweis der cis $\rightarrow$

trans-Isomerisierung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3\text{WFBF}_3$ 21

Das Gleichgewicht zwischen cis- und trans-Isomeren reagiert sehr empfindlich sowohl auf elektronische, als auch auf sterische Veränderungen von PR_3 und X im System $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{-}(\text{PR}_3)\text{MX}$ (22,28,48,53,55,115,116). Der Übergang von X = H zu sterisch anspruchsvolleren Liganden wie J, CH_3 - oder CH_2Ph bewirkt meistens eine Erhöhung der Gleichgewichtskonzentration des trans-Isomeren.

Der Hydrido-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3\text{WH}$ liegt bei Raumtemperatur überwiegend als cis-Isomeres vor, was die ^1H -NMR- und IR-Spektren bestätigen (117).

Geht man von der Annahme aus, daß das BF_4^- -Ion den Platz des Hydrid-Liganden in der Koordinationssphäre des Wolframs einnimmt, so entsteht zunächst der cis-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{-P}(\text{OPh})_3\text{WFBF}_3$ 21. Bei der Reaktion von cis- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{LMoH}$ mit CCl_4 wird ebenfalls Konfigurationserhalt gefunden (22).

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von 21 zeigt bei -51°C für das $^{19}\text{F}^{\text{a}}$ -Atom zwei getrennte Multipletts (d von q) bei $-392,1$ und $417,5$ ppm.

Erwärmt man schrittweise auf 12°C und kühlt anschließend auf -56°C ab, so wird das ursprünglich größere rechte Multiplett kleiner, und das linke ist nunmehr das intensivere (s. Abbildung 4). Parallel hierzu erfolgt ebenfalls eine Intensitätsänderung des $^{19}\text{F}^{\text{b}}$ -Signals, wobei das anfangs mehr als doppelt so große rechte Dublett bei $-158,2$ ppm so stark abnimmt, daß die Intensität des linken Dubletts bei $-157,6$

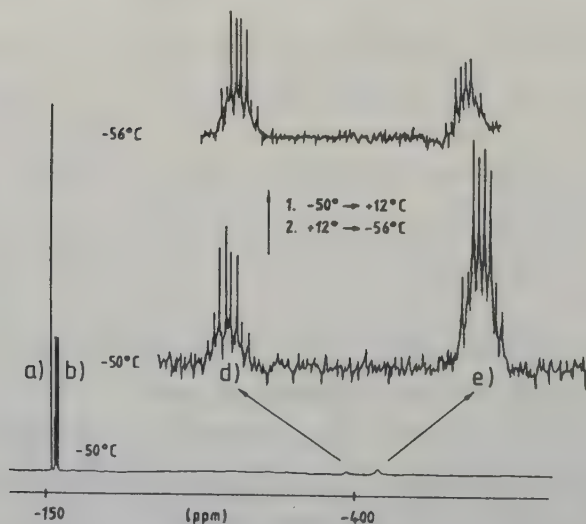
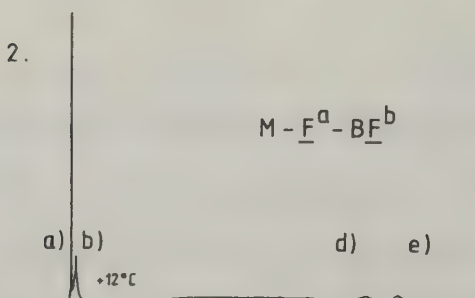
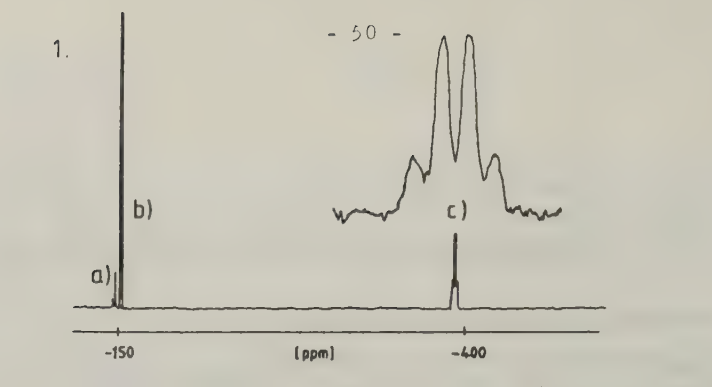


Abbildung 4: 1. ^{19}F -NMR-Spektrum von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WBF}_3$ 22

2. ^{19}F -NMR-Spektren von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{P(OPh)}_3\text{WBF}_3$ 21: Durch Erwärmen von -50°C auf $+12^\circ\text{C}$ erfolgt eine $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$ -Umlagerung; anschließend Abkühlen auf -56°C a) unkoord. BF_4^- b) $\underline{F}^b$ c) $\underline{F}^a$ d) $\underline{F}^a$ in trans-21 e) $\underline{F}^a$ in cis-2

am Ende die größere ist.

Nimmt man von dieser NMR-Probe ein IR-Spektrum auf, so überwiegt infolge der relativen $\nu(\text{CO})$ -Bandenintensitäten das trans-Isomere (26,118). Aus diesem Grund ordnen wir das rechte Multiplett dem cis-Isomeren von 21 zu. Eine Zuordnung der Isomeren aufgrund der relativen chemischen Verschiebungen scheidet aus, da geeignete Vergleichsverbindungen fehlen. Auch die Deutung der Kopplungskonstanten $^2J(^{31}\text{P}^{19}\text{F}^{\text{a}})$ und $^2J(^{19}\text{F}^{\text{a}}\ ^{19}\text{F}^{\text{b}})$ ist schwierig, da in quadratisch-planaren Komplexen die cis- $^2J(^{31}\text{P}^{19}\text{F})$ Kopplungskonstanten bei 28-39 Hz, die entsprechenden trans-Kopplungen jedoch bei 140-160 Hz liegen. (88).

Ähnliche Beobachtungen gelten für die $^2J(^{31}\text{P}^1\text{H})$ -Kopplungen in quadratisch-planaren Hydrido-Komplexen (12).

In quadratisch-pyramidalen Hydrido-Komplexen des Typs $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PR}_3)\text{MH}$ ist die $^2J(^{31}\text{P}^1\text{H})$ -Kopplungskonstante im cis-Isomeren jedoch zwei- bis dreimal größer als im trans-Isomeren (12,119).

Da in unserem System $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PR}_3)\text{WFBF}_3$ ganz andere Winkel zwischen Phosphor und Fluor als in quadratisch-planaren Komplexen vorliegen, kann die Kopplungskonstante für das trans-Isomere mit 58 Hz, verglichen mit 50 Hz beim cis-Isomeren, keine Hilfe bieten, um die Konfiguration festzulegen.

Eine Koaleszenz der Signale von F^{a} und F^{b} konnte in den ^{19}F -NMR-Spektren von 18 bis 24 nicht erreicht werden. Dies gelang jedoch im System $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{MoFBF}_3$ (120).

Die Äquivalenz aller vier Fluoratome in $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{-}$

$\text{-P(OPh)}_3\text{WFBF}_3$ 21 wurde durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachgewiesen:

Bei -55°C wird ein Dublett bei $+141,7$ ppm mit der Kopplungskonstante $^2J(^{31}\text{P}^{19}\text{F}^a) = 50$ Hz gefunden (s. Tabelle 5), wobei unter dem rechten Signal (s. Abbildung 5) noch ein Peak eines nicht charakterisierten Zersetzungsproduktes liegt. Erwärmt man auf 10°C , wandelt sich das Dublett in eine quintettartige Struktur um, wobei die chemische Verschiebung gleich bleibt, die Kopplungskonstante sich aber auf $12,4$ Hz erniedrigt. Außerdem wird bei höheren Frequenzen eine zweite quintettartige Struktur bei $152,3$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $13,3$ Hz beobachtet, die wir aufgrund der IR- und ^{19}F -NMR-Daten dem trans-Isomeren zuordnen. Dies kann durch raschen Platztausch der nunmehr äquivalenten Fluoratome des koordinierten Tetrafluoroborates erklärt werden.

Hält man die Temperatur etwa eine Stunde bei 10°C , so bleibt allein das Multiplett bei $152,3$ ppm übrig, d.h., das cis-Isomere hat sich völlig in das trans-Isomere umgelagert. (Im ^{19}F -NMR-Spektrum war wahrscheinlich nur die Meßzeit zu kurz, um eine vollständige Umlagerung zu erzielen). Kühlt man die Probe auf -40°C ab, wandelt sich das Multiplett wieder in ein Dublett, jetzt jedoch mit der Kopplungskonstante 58 Hz, um.

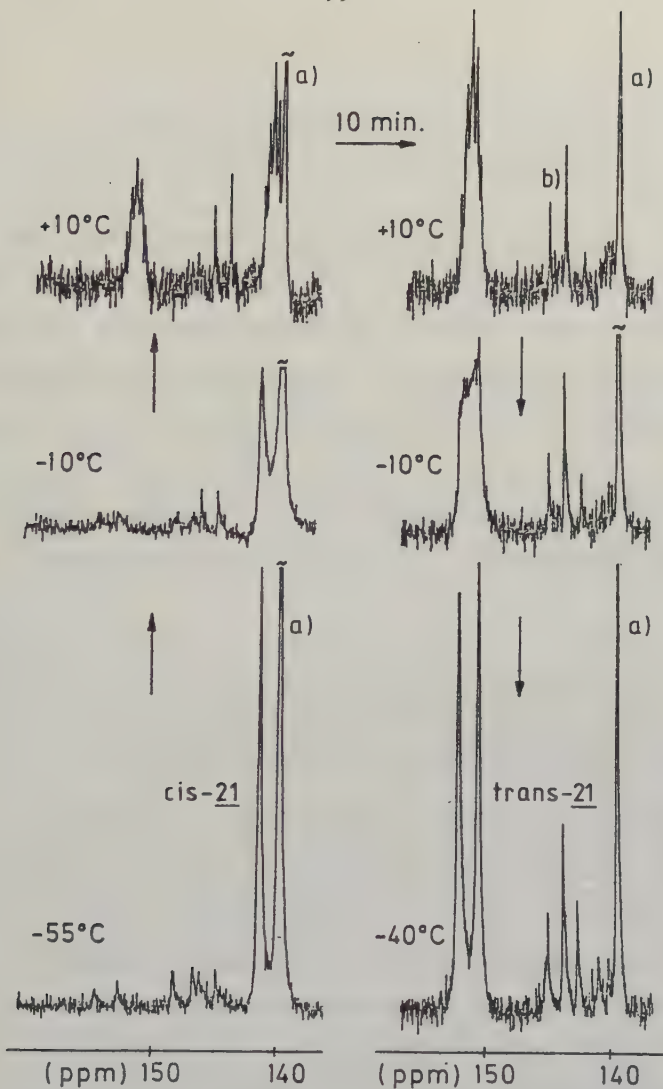


Abbildung 5: ^{31}P -NMR-Spektren der $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$ -Umlagerung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3\text{WFBF}_3$ 21; a) nicht charakterisiertes Zersetzungsprodukt, das unter dem rechten Signal des Dubletts von cis-21 liegt. b) Weitere Zersetzungsprodukte während der Umlagerung

Tabelle 5: ^{31}P - NMR - Daten der Verbindung 21 und eines Vergleichskomplexes

Verbindung	δ (ppm)	Kopplungsconst. (Hz)	Temp.
cis-cp(CO) ₂ P(OPh) ₃ WFBF ₃	141,7 d	$^2J(^{31}\text{P}^{19}\text{F}^{\text{a}})=50$	-53°C
(cis- <u>21</u>) b)	141,7 qui	$^2J(^{31}\text{P}^{19}\text{F})=12,4$	+10°C
trans-cp(CO) ₂ P(OPh) ₃ WFBF ₃	152,3 d	$^2J(^{31}\text{P}^{19}\text{F}^{\text{a}})=58$	-40°C
(trans- <u>21</u>) b)	152,3 qui	$^2J(^{31}\text{P}^{19}\text{F})=13,3$	+10°C
cp(CO) ₂ P(OPh) ₃ MoFBF ₃ a)	181,4 d	$^2J(^{31}\text{P}^{19}\text{F}^{\text{a}})=39$	-60°C

d: Dublett qui: Quintett a) Lit. (125) b) in CD₂Cl₂;
 Ref.: 85% H₃PO₄=0 ppm

4.4. Berechnung des theoretischen Koaleszenzpunktes von

($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)(CO)₂P(OPh)₃WFBF₃ 21 im ^{19}F -NMR-Spektrum

Bei der Verbindung 21 wird der Koaleszenzpunkt im ^{19}F -NMR-Spektrum nicht beobachtet. Eine Erklärung hierfür liegt in der früher erwähnten Formel $\tau \cdot \Delta\nu > 1$ (s. Kapitel III, 4.2.1). Die Aussage dieser Ungleichung ist, daß bei einer vorgegebenen Lebenszeit τ zwei Signale unterschieden werden können, wenn $\Delta\nu$ so groß ist, daß obige Ungleichung erfüllt ist. Da bei 21 die Trennung der Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum 20 800 Hz, im ^{31}P -NMR-Spektrum bei 10°C aber nur 13 Hz beträgt, können im ^{31}P -NMR-Spektrum keine getrennten Signale mehr für $^{19}\text{F}^{\text{a}}$ und $^{19}\text{F}^{\text{b}}$ beobachtet werden. Die Folge ist, daß das ^{31}P -Signal von 21 als quintettartige Struktur erscheint.

In dynamischen Systemen gilt die Formel (121; +):

$$\Delta G^* = T \cdot 1,914 \cdot 10^{-2} \left[9,972 + \lg \frac{T}{\Delta \nu} \right]$$

(T = absolute Temperatur; $\Delta \nu$ = Signaltrennung in Hz)

Aus der Temperaturserie der ^{31}P -NMR-Spektren war die Temperatur ungefähr bekannt, bei der alle vier Fluoratome äquivalent werden, nämlich bei 283 K. Für $\Delta \nu$ wählten wir den Mittelwert aus beiden Kopplungskonstanten bei $+10^\circ\text{C}$, d.h. 13 Hz. Aus der Gleichung ergibt sich eine Aktivierungsenthalpie ΔG^* von etwa 61 kJ/mol (14,6 kcal/mol). Im ^{19}F -NMR-Spektrum betrug die Trennung der Signale $\Delta \nu$ annähernd 20 800 Hz. Der Wert für ΔG^* ist der gleiche, wie aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum ermittelt. Aus obiger Gleichung ergibt sich ein Wert von etwa 390 K bzw. 117°C für die Temperatur, bei der die Koaleszenz der Signale von $\underline{\text{F}}^{\text{a}}$ und $\underline{\text{F}}^{\text{b}}$ im ^{19}F -NMR-Spektrum zu erreichen wäre (++) . Diese Temperatur konnte aus praktischen Gründen wegen Zersetzung von 21 und Sieden des Lösungsmittels CD_2Cl_2 nicht erreicht werden.

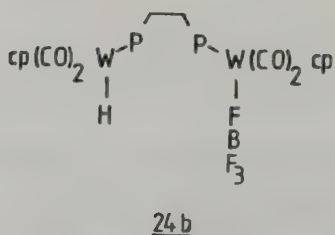
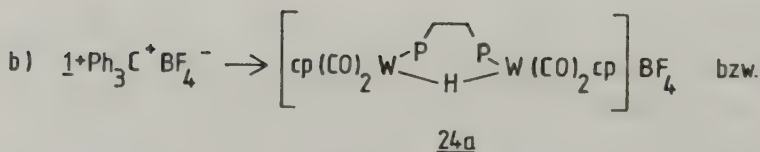
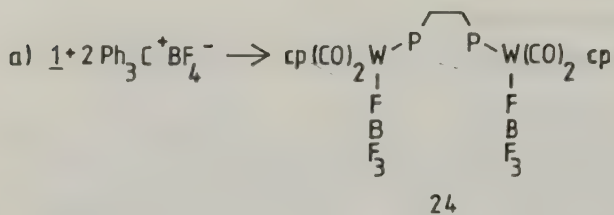
+ Herrn Dr.B. Wrackmeyer danke ich für diesen Hinweis.

++ Die Durchführung der Rechnung verdanke ich Herrn N.Steiner.

4.5. Diskussion des Diphosphan-verbrückten Komplexes



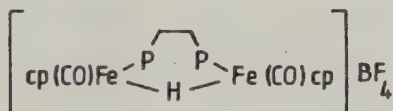
Bei der Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{WH}]_2(\mu_2\text{-dppe}) \quad 1$ mit dem Tritylsalz $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ können verschiedene Produkte auftreten:



Nach unseren Meßdaten und den Reaktionen mit Liganden (s. Kapitel II,1.5 sowie IV,1.6. und 3.3) entsteht der Bis(tetrafluoroborato)-Komplex 24.

Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 24 konnte kein Hydrid-

signal W-H oder W-H-W bis -25 ppm beobachtet werden; auch bei der Reaktion von 24 mit CH_3CN konnte kein Signal für Mo-H bzw. Mo-H-Mo im Bereich von +10 bis -40 ppm gefunden werden. Cutler et al. fanden allerdings bei der Reaktion von Tritylsalz mit der Eisenverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Fe-H}]_2(\mu_2\text{-dppe})$, daß hier der Komplex entsteht (18) :



Ein IR-Spektrum von 24 ist nicht aussagefähig, weil die Hydridbande von W-H in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{WH}]_2(\mu_2\text{-dppe})$ 1 bei 1872 cm^{-1} (KBr) von der tieferliegenden Bande der Verbindung 24 voll überdeckt wird und die Streckschwingung von $\nu(\text{M-H-M})$ wohl meist schwach auftritt (108).

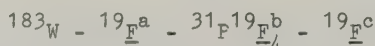
Im ^{19}F -NMR-Spektrum von 24 treten drei Dubletts für F^b mit verschiedenen Intensitäten auf, die wir Isomeren von 24 zuschreiben (Isomer II enthält zwei verschiedene BF_4^- -Gruppen; s. Kapitel I,3). Eine Zuordnung der Dubletts zu den entsprechenden Isomeren erscheint unseres Erachtens nicht möglich.

Für F^a konnte ein nicht näher aufgelöstes Multipllett bei -380,5 ppm beobachtet werden. Wir versuchten mehrfach, die Verbindung 24 ^{19}F -NMR-spektroskopisch zu untersuchen, wobei aber nur einmal die Zersetzung so gering gehalten werden konnte, daß die Koordination von BF_4^- am Wolfram zu erkennen war.

4.6. ^{19}F -NMR-Spektroskopie von koordiniertem PF_6^-

bei $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WPF}_5$

Der Versuch, an Wolfram koordiniertes PF_6^- (W-PF_5) durch ^{19}F -NMR-Spektroskopie am Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WPF}_5$ nachzuweisen, gelang bisher nicht. Es konnte nur das Dublett für unkoordiniertes PF_6^- in CD_2Cl_2 bei -71,0 ppm mit der Kopplungskonstante $^1J(^{31}\text{P } ^{19}\text{F}) = 714 \text{ Hz}$ und ein sehr breites, nicht aufgelöstes Multiplett bei ca. -123 ppm beobachtet werden. Dies kann durch die zahlreichen NMR-aktiven Kerne



erklärt werden, die durch vielfache gegenseitige Kopplungen ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis bewirken (122-124). Ein ähnliches Spektrum konnte von K.H.Sünkel am analogen Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoPF}_5$ erhalten werden (125).

4.7. Zusammenfassung

Die ^{19}F - und die ^{31}P -NMR-Spektroskopie sind hervorragend geeignet, die Koordination des Tetrafluoroborates an ein Metall zu beweisen. Das koordinierte Fluoratom F^{a} weist relativ zu unkoordiniertem BF_4^- eine Verschiebung zu höherem Feld zwischen 193 und 263 ppm auf. Das unkoordinierte Fluoratom F^{b} erfährt einen leichten Shift zu niederen Frequenzen zwischen 3,3 und 5,3 ppm (s. Tabelle 4). Die Kopplungskonstanten $^2J(^{19}\text{F}^{\text{a}} \text{ } ^{19}\text{F}^{\text{b}})$ bzw. $^2J(^{31}\text{P } ^{19}\text{F}^{\text{a}})$ liegen in den Bereichen 85 bis 99 Hz bzw. 46 bis 58 ppm.

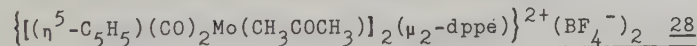
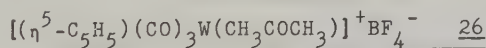
IV Reaktionen von lewissauren Carbonylverbindungen mit Liganden

1. Neue Aceton - Komplexe

1.1 Einleitung

Kationische Aceton-Komplexe an Übergangsmetallen sind erst in neuerer Zeit beschrieben worden (63,95,96,107,126-136). Da Aceton in der Regel schwach gebunden ist, kann es relativ leicht gegen andere Liganden ausgetauscht werden (126, 128,133). In einigen Fällen entsteht unter der katalytischen Wirkung des Metalls ein Kondensationsprodukt des Acetons im Sinne einer Template-Reaktion (134,137). Aceton-Komplexe ihrerseits können als Katalysatoren wirken (95 b).

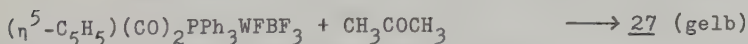
1.2. Darstellung der Aceton-Komplexe



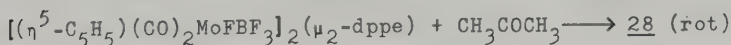
Die Synthese dieser Verbindungen erfolgte nach:



22



20



25

Die Wolfram-Komplexe sind in festem Zustand unter Argon einige Tage bei Raumtemperatur stabil, während der Molybdän-Komplex 28 sich leichter zersetzt.

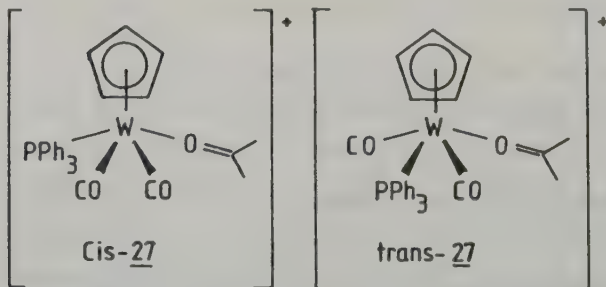
1.3. Diskussion der IR-Spektren von 26 und 27

Die Ketobande des Acetons erscheint im Komplex 26 bei 1640 cm^{-1} . Das entspricht einem starken bathochromen shift im Vergleich zu freiem Aceton ($\nu(\text{C}=\text{O}) = 1715\text{ cm}^{-1}$) (129,138). Die Ursache kann durch Resonanzstabilisierung des Komplexes mit einer Oxocarbenium-Form erklärt werden (95):



Die große Verschiebung nach kleineren Wellenzahlen spricht dafür, daß ein nennenswerter Anteil des Mesomeren B im Grundzustand vorliegt. Unseren Meßdaten entsprechende Werte werden in verwandten Systemen gefunden (s. Tabelle 6).

Die Verbindung 27 kann wieder als cis- oder trans-Isomeres vorliegen (28,115):



Es sollten demnach zwei $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden der Ketogruppe des Acetons zu erkennen sein:

a. cis-Isomeres → eine Carbonylgruppe ist trans zum Aceton-Liganden

b. trans-Isomeres → der Phosphan-Ligand ist trans zum Aceton-Liganden.

Da Triphenylphosphan elektronenschiebend, Carbonyl jedoch zu starker Rückbindung fähig ist, sollte im trans-Isomeren die Lage der Keto-Schwingung bei höheren Wellenzahlen liegen.

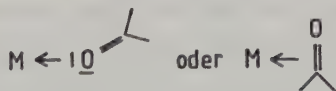
Die Verbindung 27 wurde mehrfach dargestellt; dabei schwankte die Isomerenverteilung von nahezu 100% der cis-Form bis zum Überwiegen der trans-Form. Das Linienmuster der Banden des koordinierten Acetons bleibt im Spektrum aber stets das gleiche, so daß damit keine Unterscheidung zwischen cis- und trans-Isomeren getroffen werden kann. Allerdings unterscheiden sich die Signallagen geringfügig (s. Tabelle 6):

cis-27 : 1658 m, 1639 m-s

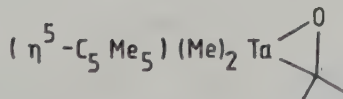
überwiegend trans-27 : 1661 m, 1646 m-s

Das Isomeren-Verhältnis cis/trans kann durch das Intensitätsverhältnis der beiden Carbonylbanden bestimmt werden (26).

Die IR-Spektroskopie bietet ein Hilfsmittel, um zwischen den beiden Bindungsmöglichkeiten von Ketonen zu unterscheiden:



Schrock et al. fanden für den side-on-Komplex



eine $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1200 cm^{-1} (132).

1.4. Diskussion des ^1H -NMR-Spektrums von 26

Der Komplex 26 zeigt in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur im ^1H -NMR-Spektrum zwei Aceton-Signale bei

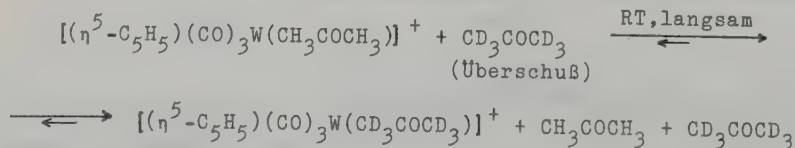
2,43 ppm (koordiniertes Aceton)

und 2,13 ppm (unkoordiniertes Aceton; intensitätsschwach).

Auch die Lage des cp-Signales bei 6,19 ppm stimmt mit dem Vergleichskomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]^+\text{BF}_4^-$ (95) gut überein. Nach Zugabe von d^6 -Aceton verändern sich die Werte nach:

6,24 s (cp); 2,39 s (koordiniertes Aceton); 2,00 s (unkoordiniertes Aceton) und 1,96 qui (unkoordiniertes d^6 -Aceton).

Außerdem entsteht durch Zersetzung die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_4\text{W}]^+\text{BF}_4^-$. Läßt man die Lösung drei Tage bei Raumtemperatur im NMR-Rohr stehen, verschwindet bei anschließender Messung das Signal bei 2,39 ppm völlig und erscheint bei 2,00 ppm (freies Aceton) wieder. Es kann daraus der Schluß gezogen werden, daß die Bindung des Acetons an das Metall Wolfram relativ fest ist, da selbst ein sehr großer Überschuß an d^6 -Aceton nur langsamen Austausch bewirkt. Eine Erklärung hierfür liegt in der starken Lewis-Acidität des Kations $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}]^+$ (95), welches die Base Aceton stark bindet.



Dieser Austausch ist im Sinne der NMR-Zeitskala sehr lang-

Tabelle 6: ^1H - NMR - und IR - Daten der Verbindungen 26 bis 28 und einiger Vergleichskomplexe

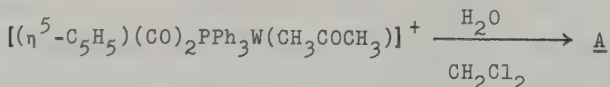
Nr.	Verbindung	^1H - NMR δ (ppm)		IR (cm^{-1})		Lit.
		cp	Aceton koord. freies	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CO})$, koord. Aceton	
26	$[\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]^+\text{BF}_4^-$	6,19 s	2,43 s 2,13 s	2050s, 1930vs, br	1640m, br	
27	cis- $[\text{cp}(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{W}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]^+\text{BF}_4^-$	5,91 s	1,94 s 2,12 s	1959s, 1877s	1658m 1639m-s	
28	trans- $[\text{cp}(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{W}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]^+\text{BF}_4^-$	5,55 d $J(^1\text{H}_{\text{cp}})^1\text{P}_{\text{cp}} = 2,2\text{Hz}$	2,45 s 2,13 s	1964s, 1879vs	1661m 1646m-s	
	$\{[\text{cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]_2(\mu_2\text{-dppe})\}^{2+}$ $(\text{BF}_4^-)_2$	5,64 bis 5,28 m	1,94 2,13	1975s, 1890s	1648m	
	$[\text{cp}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3\text{W}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]^+\text{BF}_4^-$			1996s, 1970m 1909vs	1650m	
	$[\text{cp}(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]^+$	6,11 s	2,39 s	2067, 1993, 1960	1660	95, 107
	cis- $[\text{cp}(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{Mo}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]^+\text{BF}_4^-$	5,72	1,81 2,12	1974vs, 1887vs	1669s	96b
	CH_3COCH_3		2,12	in Substanz 1715 gasförmig 1738		138
	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 / \text{CD}_3\text{COCD}_3$ (1:1)		1,96 s CH_3COCH_3 1,92 m CD_3COCD_3			

Alle ^1H -NMR-Spektren wurden in CD_2Cl_2 ($=5,33$ ppm) und alle IR-Spektren in Nujol aufgenommen
a) die Verbindung wurde nur IR= spektroskopisch untersucht

sam, und nur so können unkoordiniertes bzw. koordiniertes Aceton als getrennte Signale beobachtet werden.

1.5. Diskussion der trans → cis-Isomerierung von 27

Dem trans-Isomeren von 27 ist im ^1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 ein Dublett bei 5,55 ppm mit einer Kopplungskonstante $^2J(^{31}\text{P}^1\text{H}_{\text{cp}}) = 2,2 \text{ Hz}$ zuzuordnen. Das entsprechende Signal von koordiniertem Aceton liegt bei 2,45 ppm. Die Integration der Signale zueinander liefert den Wert 4,8 : 6 (5:6). Das cp-Signal des cis-Isomeren liegt bei 5,91 ppm und das Aceton-Signal bei 1,94 ppm. Das Verhältnis der Integration ist wiederum 4,8 : 6 (5:6). Die Hochfeldlage des cp-Signales von trans-27 relativ zu cis-27 ist hier mit 0,36 ppm sehr groß (51,116,139). Ein Signal bei 5,84 ppm ordnen wir dem Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{W}(\text{H}_2\text{O})]^+\text{BF}_4^-$ A zu, da Wasser als stärkerer Ligand Aceton verdrängen kann:



Daher ist auch das Auftreten des Signales von unkoordiniertem Aceton bei 2,13 ppm zu erklären. Nach Zugabe von d^6 -Aceton verschwindet innerhalb von ein bis zwei Stunden das Signal des koordinierten Acetons in cis-27 und erscheint bei 1,96 ppm wieder, während das unkoordinierte d^6 -Aceton bei 1,92 ppm liegt. Das cp-Signal von cis-27 bleibt in Lage und Intensität nahezu unverändert, da sich durch den Austausch von Aceton gegen d^6 -Aceton für den cp-Ring im ^1H -NMR-Spek-

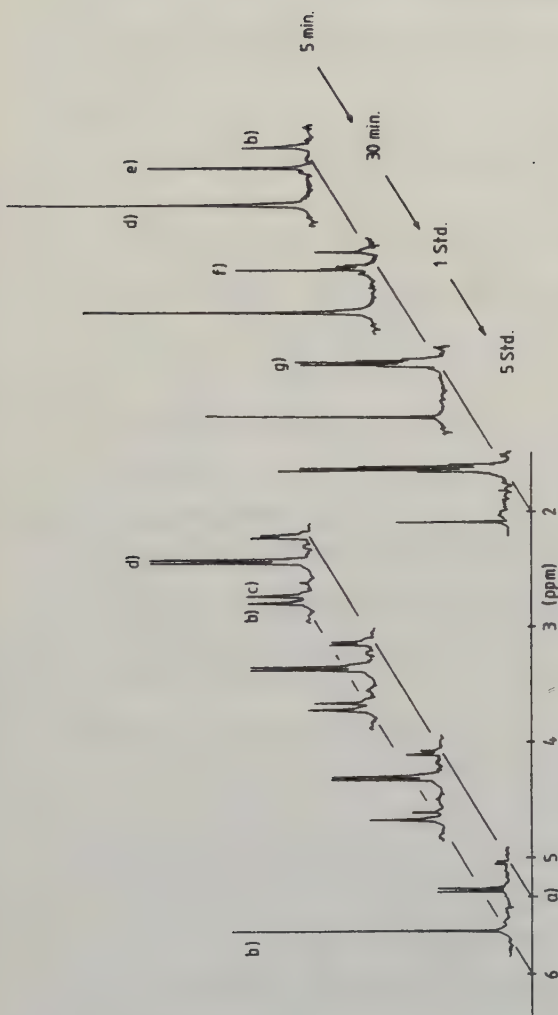


Abbildung 6: ^1H -NMR-Spektren von 27 bei der trans $\rightarrow$ cis-Umlagerung zu verschiedenen Zeitpunkten. Alle Spektren sind gezeichnet; die Phenylgruppe wurde nicht dargestellt; das ^1H -NMR-Spektrum nach 24 Std. zeigte nur noch das Signal von cis-27 sowie von unkoordiniertem Aceton und d^6 -Aceton.

a) $\text{CD}_2\text{Cl}_2=5,33$ ppm b) cis-27 c) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3\text{W}(\text{H}_2\text{O}))^+\text{BF}_4^-$ d) trans-27 e) unkoordiniertes Aceton f) nach Zugabe von wenig d^6 -Aceton; Aceton s; g) nach Zugabe eines großen Überschusses an d^6 -Aceton

trum wenig ändert (s. Abbildung 6).

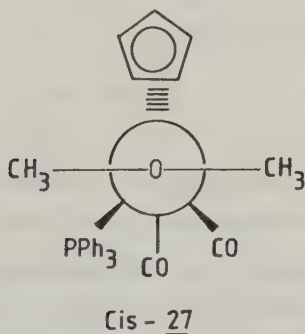
Ganz anders liegen die Verhältnisse beim trans-Isomeren von 27. Der Austausch von Aceton gegen d^6 -Aceton verläuft hier bei Raumtemperatur in etwa 24 Stunden. Parallel hierzu geht eine Verringerung der Intensität des cp-Signales (Dublett) einher. Die Signale von cis-27 und des unkoordinierten Acetons wachsen dabei ständig an. Dies kann durch den schwächeren trans-Effekt der Phosphan-Gruppe in trans-27, verglichen mit dem trans-Carbonylliganden in cis-27, erklärt werden. (6, s. 707). Beim Austausch von Aceton gegen d^6 -Aceton bei Raumtemperatur wandelt sich das trans-Isomere in das thermodynamisch wohl stabilere und damit bevorzugte cis-Isomere 27 um. Es handelt sich also um eine trans $\rightarrow$ cis-Umlagerung (51). Daß bei der Darstellung zunächst das trans-Isomere von 27 entsteht, ist durch kinetische Kontrolle zu erklären, da die Reaktion bei -30°C durchgeführt wurde.

Der Austausch Aceton gegen d^6 -Aceton kann entweder nach S_N1 oder nach S_N2 verlaufen. Als dritter Weg besteht die Möglichkeit, daß sich trans-27 direkt in cis-27 umlagert, und dann erst der Austausch Aceton gegen d^6 -Aceton erfolgt. Dagegen spricht allerdings, daß Aceton ein relativ schwach gebundener Ligand ist, der leicht verdrängt werden kann.

Nimmt man nach der ^1H -NMR-Messung, in der man die Umlagerung zum cis-Isomeren beobachtet hat, eine IR-Messung vor, so kann man aus dem Flächenverhältnis der beiden Carbonylbanden auf eine cis-Anordnung schließen.

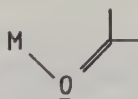
In cis-27 ist das zentrale Metallatom chiral. Somit sind

die beiden Methylgruppen des Acetons diastereotop und sollten im ^1H -NMR-Spektrum ein Dublett ergeben (96 b).

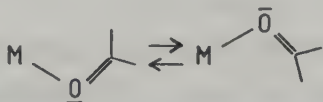


Für das koordinierte Aceton in cis-27 wird jedoch ein Singulett gefunden.

Nach Röntgenstrukturuntersuchungen (134,140) ist die Bindung $\text{M}-\text{O}=\text{C}$ gewinkelt, entsprechend

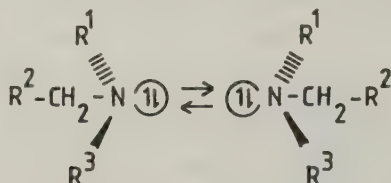


Dennoch kann für das ^1H -NMR-Spektrum eine "lineare Anordnung" durch eine rasche Schwingung nach



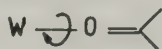
erreicht werden, falls dadurch die Methylgruppen in voneinander ununterscheidbare Positionen gebracht werden. Diese Schwingung entspricht etwa dem bekannten Fall der Inversion

am Amin-Stickstoffatom (111, S. 132):



Diese "lineare Anordnung" vorausgesetzt, bieten sich folgende Erklärungen für das Singulett an:

1. Rasche Rotation des Liganden um die Wolfram-Sauerstoff-Bindung:



Eine Drehung um 180° bringt die Methylgruppen wieder in eine Lage, die von der vorhergehenden ununterscheidbar ist.

2. Die Differenz der chemischen Verschiebungen der diastereotopen Methylgruppen ist zu klein, um aufgelöst zu werden.

3. Es besteht die Möglichkeit einer raschen Abdissoziation des Acetons und einer daraus folgenden Mittelung der Methylprotonen im ^1H -NMR-Spektrum (131). Diese Möglichkeit entfällt jedoch hier, da getrennte Signale für koordiniertes bzw. unkoordiniertes Aceton gefunden werden.

Wenn die Inversion am Sauerstoff-Atom in der NMR-Zeitskala langsam erfolgt, besitzen in jedem Fall die Methylgruppen in 27 und auch in 26 verschiedene Umgebung. Dann wäre Punkt 2 zutreffend.

1.6. Diskussion des Komplexes $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]_2\text{-}(\mu_2\text{-dppe})\}^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ 28

Aus Dünnschichtchromatogrammen in verschiedenen Lösungsmitteln war ersichtlich, daß 28 nach der Herstellung keine einheitliche Verbindung darstellt. Zur Reinigung wurden deshalb Kristalle aus CH_2Cl_2 / Pentan gezüchtet. Die C,H-Analyse weist 28 als Diaceton-Komplex aus.

Im ^1H -NMR-Spektrum konnte infolge Zersetzung nur noch ein schwaches Signal bei 1,94 ppm für das koordinierte Aceton gefunden werden (s. Tabelle 6). Im Bereich zwischen 5 und 6 ppm werden mehrere cp-Signale angetroffen, die wir den Isomeren I-IV zuordnen (vgl. Kapitel I,3).

Im IR-Spektrum von 28 kann eine Bande geringer Intensität freiem Aceton (1708 cm^{-1}) und eine intensivere koordiniertem Aceton (1648 cm^{-1}) zugeordnet werden. Die Intensität der Carbonylgruppen zueinander weist auf ein Überwiegen der cis-Konfiguration in 28 hin (26).

Bei der Molybdän-Verbindung 28 ist Aceton offenbar leichter zu verdrängen als in den Wolfram-Komplexen 26 und 27.

1.7. Zusammenfassende Betrachtung der Aceton-Komplexe

Aus den ^1H -NMR-Daten des koordinierten Acetons ergeben sich im Vergleich zum freien Aceton folgende Fakten:

1. In den Komplexen $\text{cis-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{PR}_3\text{M}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]^+$ ($\text{PR}_3=\text{PPh}_3$, dppe; $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) liegt das Methyl-Signal für koordiniertes Aceton zu höherem Feld verschoben (S. Tabelle 6).

2. In der Verbindung $\text{trans}-[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{W}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]^+$ liegt das Signal für koordiniertes Aceton bei tieferem Feld. Der Grund hierfür könnte darin liegen, daß in den cis-Komplexen der Phosphin-Ligand das Aceton abschirmt (Anisotropieeffekt des Ringes), was bei der trans-Anordnung nicht mehr möglich ist.

3. In den Komplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{M}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]^+$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) liegt das Methyl-Signal für koordiniertes Aceton bei tieferem Feld.

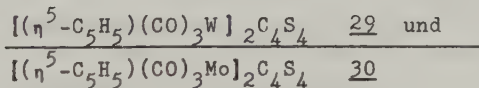
2. Neue Komplexe mit Schwefel-haltigen Liganden

2.1. Neue Tetrathioquadrat-Komplexe

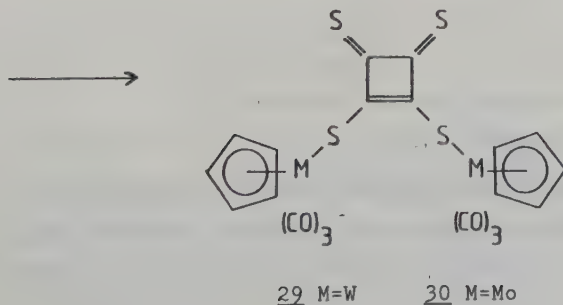
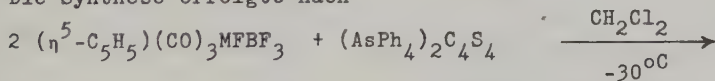
2.1.1. Einleitung

Die Darstellung des Dikaliumsalzes des Tetrathioquadrats $K_2[C_4S_4]$ wurde erst in neuerer Zeit beschrieben (141). Seitdem sind einige organische Derivate hergestellt worden (142,143,144). In unserem Arbeitskreis konnte eine Reihe von metallorganischen Komplexen mit Quadratsäure und Tetrathioquadrat als Liganden dargestellt werden (145,146, 147). Die im folgenden diskutierten Verbindungen wurden gemeinsam mit R.Grenz hergestellt.

2.1.2. Darstellung der Tetrathioquadratkomplexe



Die Synthese erfolgte nach

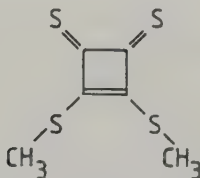


Die Verbindungen 29 und 30 sind in Lösung intensiv rot gefärbt und als Pulver wochenlang bei -30°C unter Lichtausschluß lagerbar.

2.1.3. Diskussion der Komplexe 29 und 30

Nach obiger Darstellung fallen 29 und 30 nicht rein, sondern als Gemisch verschiedener Verbindungen an. Deshalb ist eine Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel nötig. Der Komplex 29 fällt nach einmaliger Chromatographie analysenrein an, wohingegen 30 auch nach einem wiederholten Säulendurchlauf nicht völlig rein zu erhalten ist. Offenbar findet eine Zersetzung von 30 an Kieselgel statt. Auch bei der Dünnschichtchromatographie von 30 entsteht offenbar ein Zersetzungsprodukt, das in Form einer langen Fahne hinter der Bande herwandert.

Das in der Literatur beschriebene organische Derivat



ist bisher nicht rein dargestellt worden (142).

Die Ausgangsverbindung $(\text{AsPh}_4)_2 \text{C}_4\text{S}_4$ ist intensiv gelb gefärbt, wohingegen die Produkte 29 und 30 in Lösung eine kräftig rote Farbe besitzen. Dies bedeutet, daß $(\text{AsPh}_4)_2$ -

$-C_4S_4$ im blauen, d.h. kurzwelligen Bereich des sichtbaren Spektrums, sein Absorptionsmaximum besitzt, während bei 29 und 30 das Maximum im blaugrünen und damit längerwelligen Bereich liegt (148).

Das IR-Spektrum weist 29 und 30 als Tricarbonyl aus. Die Verbindung 30 zeigt zusätzlich bei 1870 cm^{-1} eine Bande, die wir einem nicht näher charakterisierten Zersetzungsprodukt zuordnen. Durch Vergleich mit anderen Verbindungen ordnen wir die Banden bei $1230 / 1137\text{ cm}^{-1}$ von 29 und $1235 / 1138\text{ cm}^{-1}$ von 30 der $\nu(C\equiv C-S)$ -Schwingung zu (146).

Im ^1H -NMR-Spektrum von 29 und 30 tritt jeweils ein intensives cp-Signal auf (s. Tabelle 7). Der Komplex 30 zeigt ein zusätzliches Signal bei 5.50 ppm auf, welches wir dem oben erwähnten Zersetzungsprodukt zuordnen.

Tabelle 7: ^1H -NMR- und IR- Daten der Verbindungen 29 und 30

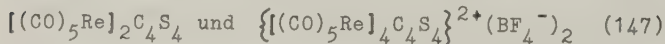
Nr. Verbindung	^1H -NMR δ (ppm)	IR	
		Phase	$\nu(\text{CO})\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
<u>29</u> $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}]_2\text{C}_4\text{S}_4$ a)	5,86 s cp	KBr	2047s, 1964s, 1938vs; 1230s, br/1148m (C-C-S)
		CH_2Cl_2	2044s, 1965s, 1948vs; 1230s/1137m (C-C-S)
<u>30</u> $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]_2\text{C}_4\text{S}_4$	5,74 s cp 5,50 b) cp	KBr	2043s, 1955vs br, 1870m br; 1235vs/1138m (C-C-S)
		CH_2Cl_2	2050s, 1980s, 1965s, 1880w br

Alle ^1H -NMR-Spektren in CD_2Cl_2 ($\delta=5,33\text{ ppm}$)

a) ^{13}C -NMR (in $\text{CD}_2\text{Cl}_2=54,2\text{ ppm}$); 96,2 ppm (cp)

b) Zersetzungsprodukt

Die Verbindungen 29 und 30 stellen neben den ebenfalls in unserem Arbeitskreis dargestellten Komplexen



die einzigen uns bekannten metallorganischen Derivate des Tetrathioquadratats dar, bei denen der Ligand nicht als Chelat wirkt (146).

Sammelt man die Fraktionen der Vorläufe der beiden Chromatographien von 30 und unterwirft sie einem dritten Durchgang, so bilden sich zahlreiche Farbzonen aus. Die ersten beiden Farbringe (blau und schwarz) sind quantitativ ausreichend zur Isolierung, während die weiteren wegen zu geringer Menge keine Isolierung erlauben. Das blaue Produkt zeigt im ^1H -NMR-Spektrum in d^6 -Aceton ein cp-Signal bei 5,07 ppm. Im IR-Spektrum (Nujol) erkennt man im Carbonylbereich drei Banden bei 1976 s, 1946 s und 1859 s cm^{-1} . Hier treten vermutlich also auch CO-Brücken auf. Eine weitere Aufklärung des Produktes gelang nicht.

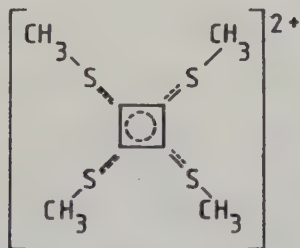
Die schwarze Fraktion weist im ^1H -NMR-Spektrum in d^6 -Aceton zwei nahezu gleich intensive Signale bei 6,05 und 5,67 ppm auf. Im IR-Spektrum (Nujol) finden sich im Carbonylbereich Banden bei 2040 s, 1984 sh, 1942 vs, br und 1860 vs br cm^{-1} . Außerdem können Banden bei 1270 s und 1221 s der $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Schwingung und bei 1047 m cm^{-1} dem unkoordinierten BF_4^- versuchsweise zugeordnet werden.

Bei der Chromatographie von 29 fällt eine grüne Vorbande an, die auffällige Ähnlichkeit mit dem oben beschriebenen schwarzen Produkt von 30 aufweist. Hier erscheinen im IR-Spektrum (in KBr) Banden bei 2043 s, 1975 m, 1931 vs,

und 1851 s cm^{-1} . Im Bereich der $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{S})$ -Schwingung werden zwei Banden bei 1291 s und 1237 s cm^{-1} beobachtet. Bei 1057 cm^{-1} ist eine schwache Bande möglicherweise unkoordiniertem BF_4^- zuzuordnen. Das ^1H -NMR-Spektrum in d^6 -Aceton weist zwei Signale bei 6,19 und 5,84 ppm auf.

2.1.4. Umsetzung von 29 mit $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WFBF}_3$ 22 und $\text{Me}_3\text{O}^+ \text{BF}_4^-$

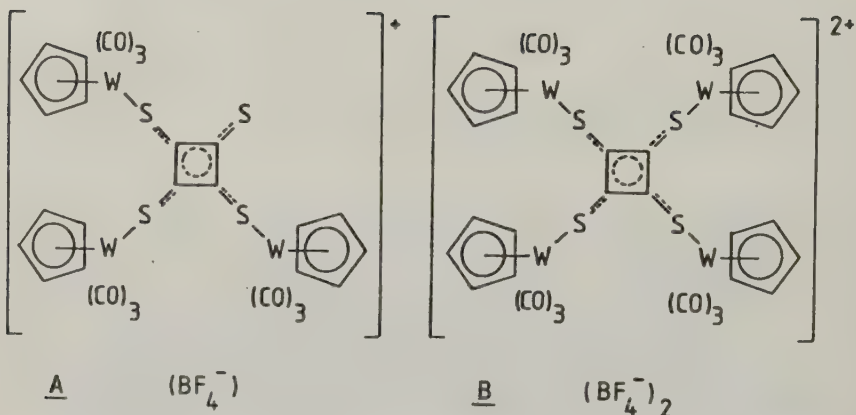
Da unser Komplex 29 im Vergleich zum Dimethylderivat des Tetrathioquadratats stabil ist, versuchten wir, Derivate von 29 darzustellen. Seitz et al. konnten das Tetramethyl-Derivat des Tetrathioquadratats



nicht isolieren und erhielten bei dem Versuch der Darstellung andere Verbindungen (142).

Wir setzten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}]_2\text{C}_4\text{S}_4$ 29 mit $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{-WFBF}_3$ 22 um und erhielten ein schwarz-violettes Produkt. Die Werte der Analyse (siehe experimenteller Teil) passen am besten auf ein Gemisch von dreifach und vierfach metalliertem

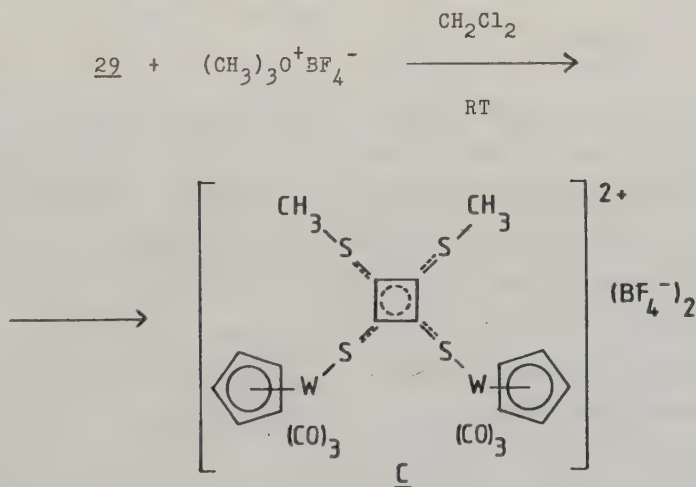
Tetrathioquadratrat:



Die Verbindungen A und B sind in nahezu allen Lösungsmitteln schwer löslich. Nur in Nitromethan konnte bei einer Dünnschichtchromatographie ein akzeptabler R_f -Wert für A und B erzielt werden, wobei sich eine violette Bande, gefolgt von einer schwarzen, ausbildete. Da bei einer Säulenchromatographie ca. 750 ml benötigt werden, Nitromethan aber einen Sprengstoff darstellt, wollten wir das Risiko einer Trennung nicht eingehen. Die IR- und NMR-spektroskopischen Daten wurden deshalb aus einem Gemisch von A und B gewonnen. Im IR-Spektrum (in KBr) weisen Banden im Carbonylbereich (2044 s, 1960 sh und 1938 vs, br cm^{-1}) auf die Anwesenheit des Strukturelements $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}$ hin. Der von uns erwartete hypsochrome shift der Carbonylbanden tritt nicht auf. Eine Bande bei 1231 vs cm^{-1} kann der $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{S})$ -Schwingung der C_4S_4 -Gruppe zugeordnet werden. Das Spektrum ist bandenarm und zeigt ansonsten nur noch die Banden von Cyclopentadienyl und von unkoordiniertem BF_4^- . Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CD_3NO_2) werden

Signale bei 6,11 s, 6,02 s und 5,95 bis 5,84 ppm gefunden, die auf die Anwesenheit verschiedener cp- Gruppen hinweisen. Infolge der Schwerlöslichkeit ergab sich ein ungünstiges Signal-Rausch-Verhältnis. Die exakte Charakterisierung muß späteren Arbeiten vorbehalten werden.

Die zweite Umsetzung von 29 erfolgte mit dem Meerwein-Salz $[(CH_3)_3O]^+ BF_4^-$, wobei wiederum ein tetrasubstituiertes Derivat des Tetrathioquadratats unser Ziel war:



Die Analyse des nach Aufarbeitung gewonnenen schwarzen, in CH_2Cl_2 unlöslichen Produktes stimmt jedoch nicht ausreichend genau mit den für C erwarteten Werten überein. Im IR-Spektrum weisen Banden im Carbonylbereich (2039 s, 1947 vs, br cm^{-1}) auf die Anwesenheit von Wolframtricarbonyl hin. Darüberhinaus treten die Banden von $\nu(C-H)$ (3105 m), $\nu(C=C=S)$ (1250s,br)

und von $\nu(\text{B-F})$ (ca. 1060 vs, br cm^{-1}) auf. Zur Klärung der Natur dieses Produkts sind weitere Untersuchungen erforderlich.

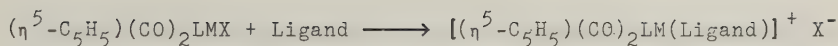
2.2. Reaktionen von 21, 22, 23 und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoBF}_3$ mit Mercaptan, Thioether und Sulfoxid

2.2.1. Einleitung

Kationische Übergangskomplexe der Art $[\text{L}_n\text{M}(\text{SRR}')^+]^+$ und besonders $[\text{L}_n\text{M}(\text{RSH})^+]^+$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{H}, \text{alkyl}, \text{aryl}$) sind bisher relativ selten dargestellt worden (63, 96 b, 149, 150, 151). Das liegt u.a. sicher auch an der Instabilität der kationischen Komplexe $[\text{L}_n\text{M}(\text{RSH})^+]^+$, die durch Abgabe eines Protons H^+ leicht in die Neutralverbindungen zerfallen (150). K.H. Sünkel konnte kürzlich den instabilen Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{H}_2\text{S})]^+ \text{BF}_4^-$ charakterisieren (96 b).

2.2.2. Darstellung und Eigenschaften der Komplexe 31 bis 41

Da Thioether RSR' ($\text{R}, \text{R}' = \text{H}, \text{alkyl}, \text{aryl}$) nur sehr schwach koordinierte Liganden am Metall verdrängen können (150), ist die Darstellung mit unserem System $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{LMX}$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{PR}_3$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{BF}_4, \text{AsF}_6, \text{SbF}_6$) die Methode der Wahl. Die Reaktionen können außerdem unter schonenden Bedingungen in CH_2Cl_2 bei -30°C durchgeführt werden.

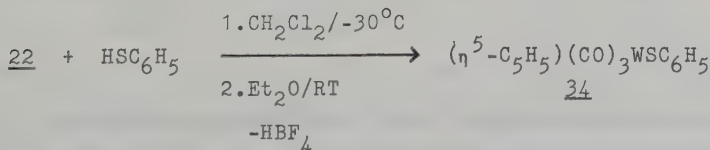


Nr.	M	L	Ligand	X
<u>31</u>	Mo	CO	p-CH ₃ C ₆ H ₄ SH	BF ₄
<u>33</u>	W	P(OPh) ₃	p-CH ₃ C ₆ H ₄ SH	BF ₄
<u>35</u>	Mo	CO	o-H ₂ NC ₆ H ₄ SH	BF ₄
<u>36</u>	Mo	CO	S(C ₆ H ₅) ₂	BF ₄
<u>37a</u>	W	CO	S(C ₆ H ₅) ₂	BF ₄
<u>37b</u>	W	CO	S(C ₆ H ₅) ₂	SbF ₆
<u>39</u>	W	P(OPh) ₃	S(C ₆ H ₅) ₂	BF ₄
<u>40</u>	Mo	CO	OS(C ₆ H ₅) ₂	SbF ₆
<u>41</u>	W	CO	OS(C ₆ H ₅) ₂	SbF ₆



Nr.	Ligand	X
<u>32a</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄ SH	BF ₄
<u>32b</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄ SH	AsF ₆
<u>38a</u>	S(C ₆ H ₅) ₂	BF ₄
<u>38b</u>	S(C ₆ H ₅) ₂	AsF ₆

Bei der Reaktion von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WFBF}_3$ 22 mit Thiophenol konnte der erwartete Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}(\text{HSC}_6\text{H}_5)]^+\text{BF}_4^-$ nicht isoliert werden. Stattdessen entstand die Neutralverbindung 34:



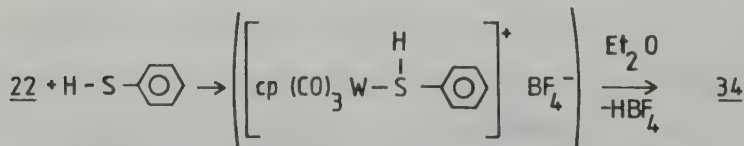
Der Komplex 34 ist bereits in der Literatur beschrieben; die ^1H -NMR- und IR- Daten werden jedoch nicht angegeben (152,153).

Alle aufgeführten Verbindungen sind in fester Form wochenlang bei 0°C unter Luft- und Lichtabschluß lagerbar. Ersetzt man BF_4^- durch AsF_6^- oder SbF_6^- , so nimmt die Löslichkeit der Komplexe stark ab.

2.2.3. Diskussion der Mercaptan- Komplexe 31 bis 35

Die IR- und ^1H -NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen 31 bis 35 sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Im IR-Spektrum kann nur für 33 die $\nu(\text{S-H})$ - Bande bei 2428 cm^{-1} gefunden werden. Nach Angaben in der Literatur kann die Intensität dieser Schwingung stark variieren (96b,149,154). Aus der Lage der Carbonylbanden von 31, 32, 33 und 35, sowie aus der Anwesenheit der Streckschwingungen von freiem BF_4^- bzw. AsF_6^- kann auf eine kationische Verbindung geschlossen werden. Der Komplex 34 enthält im IR-Spektrum kein Signal mehr für unkoordiniertes BF_4^- . Auch seine Löslichkeit in Pentan unterscheidet ihn deutlich von den anderen Verbindungen und weist ihn als Neutralkomplex aus. 34 entsteht wie folgt:



Die Acidität des Thiophenols wird durch die Komplexbindung so erhöht, daß die schwache Base Ether ein Proton aufnimmt.

Eine ähnliche Beobachtung wurde schon von Treichel et al. bei der Reaktion von THF mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{HSC}_6\text{H}_5)]^+\text{BF}_4^-$ beschrieben (150). Auch andere Autoren berichten über eine starke Erhöhung der Acidität von RSH oder Pyrazol bei Koordination an ein Metall (151,155,156,157).

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen 31 bis 35 sind teilweise komplex und müßten nach höherer Ordnung ausgewertet werden. In Tabelle 8 sind die gemessenen Signallagen wiedergegeben. Die Koordination des para-Methyl-Thiophenols an das Metall kommt am stärksten durch die Lage des S-H - Signales im ^1H -NMR-Spektrum zum Ausdruck: Bei unkoordiniertem RSH liegt der Wert in d^6 -Aceton bei ca. 8,3 ppm, während er bei Koordination an das Metall sich zu niederen Frequenzen verschiebt (32b 3,04 ppm; 33 3,73 ppm). Dies kann durch die Abschirmung durch das Metall erklärt werden. Da wir von Verbindung 35 kein ^1H -NMR-Spektrum erhielten, können wir nicht entscheiden, ob das o-Aminophenol über N oder S an das Metall gebunden ist.

2.2.4. Diskussion der Thioether- Verbindungen 36 bis 39

Die Komplexe 36 bis 39 sind wesentlich leichter darzustellen als die oben beschriebenen Mercaptankomplexe. Löst man 36 in d^6 -Aceton und nimmt ein ^1H -NMR-Spektrum auf, so kann man das koordinierte Diphenylsulfid nur noch als schwaches Signal bei 7,62 ppm erkennen, während das unkoordinierte bei 7,33 ppm erscheint. In Lösung wird somit Diphenylsulfid durch Aceton substituiert. Da zugleich im "cp-Bereich" Signale unterschiedlicher Intensität bei 6,33/ 6,30/ 6,18 und 6,01 ppm zu be-

Tabelle 8: ^1H - NMR - und IR - spektroskopische Daten der Verbindungen 31 bis 41

Nr.	Verbindung	^1H -NMR δ (ppm)	Phase	IR $\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$
31	$[\text{cp}(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SH})]^+\text{BF}_4^-$	a)	Nujol	2068s, 2058s, 1991vs, 1968vs, 1898m
32a	$[\text{Ind}(\text{CO})_3\text{W}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SH})]^+\text{BF}_4^-$	a)	Nujol	2050s, 1984s, 1964vs, 1945sh
32b	$[\text{Ind}(\text{CO})_3\text{W}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SH})]^+\text{AsF}_6^-$	8,06-7,69 m CC'DD' 7,44-6,85 m AA'BB' 6,76-6,31 m EE'F 3,04 (breit) S-H 2,78 CH ₃	KBr	2042s, 1944vs, br; 695s (As-F)
33	$[\text{cp}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3\text{W}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SH})]^+\text{BF}_4^-$	7,43 m OPh 7,28-6,84 m AA'BB' 5,83 d cp J($^3\text{P}^1\text{H}_{\text{cp}}$) = 1,7 Hz 3,73 (breit) S-H 2,90 CH ₃	Nujol	1992s, 1984s, 1926m, 1894vs, br 2428vw (S-H)
34	$\text{cp}(\text{CO})_3\text{W-SC}_6\text{H}_5$ b)	7,43-7,01 m Ph 5,99 s cp	KBr	2026s, 1911vs, br
35	$[\text{cp}(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{o-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SH})]^+\text{BF}_4^-$	a)	Nujol	2025s, 1936vs, br; 1864m 2560w (S-H)
36	$[\text{cp}(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{SPh}_2)]^+\text{BF}_4^-$ c)	7,62 koord. SPh ₂ 7,33 unkoord. SPh ₂	KBr	2068m, 2044s, 1985sh, 1975vs, 1935m

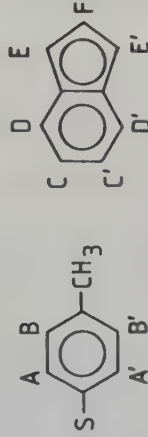
Tabelle 8, Fortsetzung

<u>37a</u>	$[\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}(\text{SPh}_2)]^+\text{BF}_4^-$	7,62 6,44	koord. SPh ₂ cp	KBr	2062s, 2043m, 1974s, 1961vs
<u>37b</u>	$[\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}(\text{SPh}_2)]^+\text{SbF}_6^-$ d)			KBr	2068s, 1995s, 1956vs 666, 659 (Sb-F)
<u>38a</u>	$[\text{Ind}(\text{CO})_3\text{W}(\text{SPh}_2)]^+\text{BF}_4^-$ e)	7,67-7,17 7,32 6,48-5,91 c)	m CC'DD' m Ph m EE'F	Nujol	2038s, 1979sh, 1965sh, 1941vs, 1925sh
<u>38b</u>	$[\text{Ind}(\text{CO})_3\text{W}(\text{SPh}_2)]^+\text{AsF}_6^-$			Nujol	2041s, 1979m-s, 1965m-s, 1942vs, 692vs (As-F)
<u>39</u>	$[\text{cp}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3\text{W}(\text{SPh}_2)]^+\text{BF}_4^-$	7,37 5,95 $J(^3\text{P}^1\text{H}_{\text{cp}}) = 2 \text{ Hz}$	m Ph d cp	KBr	1995s, 1910vs
<u>40</u>	$[\text{cp}(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{OSPh}_2)]^+\text{SbF}_6^-$ f)	7,58 5,85	Ph cp	KBr	2070s, 2050m, 2022s, 1964vs, br; 1900w 665 (Sb-F)
<u>41</u>	$[\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}(\text{OSPh}_2)]^+\text{SbF}_6^-$ f)	7,60 5,97	Ph cp	KBr	2065s, 2048m, 2011m, 1950vs, br; 1895sh 666 (Sb-F)

Alle ¹H-NMR-Spektren in d⁶-Aceton, wenn nicht anders vermerkt; die Auswertung der ¹H-NMR-Spektren erfolgte nach 1. Ordnung

a) schwerlöslich in CDCl₃ und CD₂Cl₂ b) Lit. (152, 153) c) Zersetzung in d⁶-Aceton d) schwerlöslich in Aceton e) ¹H-NMR in CD₂Cl₂

f) ¹H-NMR in CDCl₃

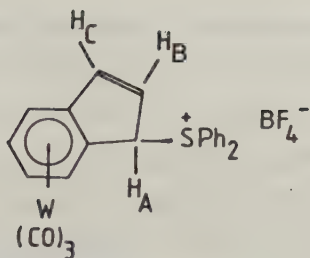


obachten sind, kann das cp- Signal von 36 nicht zugeordnet werden. Der Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{CD}_3\text{COCd}_3)]^+\text{BF}_4^-$ A können wir entweder das Signal bei 6,33 oder 6,30 ppm zuweisen (95b; s.Kapitel IV 1.). Da jedoch noch weitere Signale auftreten, liegt die Vermutung nahe, daß A zu weiteren Produkten zerfällt.

Die IR-Spektren von 37a und 37b zeigen einen Einfluß der Anionen BF_4^- und SbF_6^- auf die Bandenlage der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen. Beim Pressen von 37a in KBr bildet sich allmählich der Bromo-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WBr}$. Mit 37b ist diese Reaktion deutlich langsamer.

Das ^1H -NMR-Spektrum von 37a in d^6 -Aceton zeigt eine Signalgruppe für koordiniertes Diphenylsulfid bei 7,62 ppm, während das entsprechende cp- Signal bei 6,44 ppm liegt. Die Stabilität der Metall- Schwefel- Bindung ist also beim Wolfram deutlich stärker als beim Molybdän. Durch das Anion SbF_6^- bedingt, ist 37b wesentlich schwerer löslich als 37a.

Die IR-Spektren weisen 38a und 38b als kationische Komplexe aus. Infolge der Schwerlöslichkeit konnte nur von 38a ein ^1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 erhalten werden, wohingegen sich 38b in d^6 -Aceton zersetzte. Interessanterweise erfährt das koordinierte Diphenylsulfid (7,32 ppm) in 38a hier einen Hochfeldshift im Vergleich zu unkoordiniertem (7,41 ppm). Durch Wanderung des Metalls vom 5- Ring zum 6- Ring und Addition von Diphenylsulfid am cp- Ring, könnte 38 auch noch in einer isomeren Form vorliegen (vergl. 158):

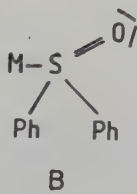
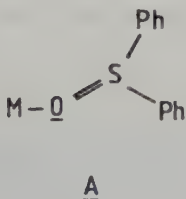


In den IR-Spektren von 38a und 38b treten die Signale der "aromatischen" cp-Gruppe zwischen 3130 und 3095 cm^{-1} auf. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt im Bereich von 0 bis $5,9$ ppm keine Signale, die wir H_A , H_B oder H_C zuordnen können. Das oben dargestellte Isomer ist deshalb auszuschließen.

Das IR-Spektrum weist $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3\text{W}(\text{SPh}_2)]^+\text{BF}_4^-$ 39 als trans- Isomeres aus, was auch durch das Auftreten eines Dubletts im ^1H -NMR-Spektrum bei $5,95$ ppm bestätigt wird. Der Grund ist wohl in der Sperrigkeit der Gruppen $\text{P}(\text{OPh})_3$ und SPh_2 zu sehen.

2.2.5. Diskussion der Diphenylsulfoxid- Komplexe 40 und 41

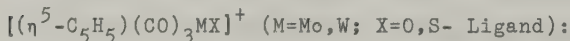
Bei diesen Verbindungen kann der Ligand OSPh_2 entweder über den Schwefel oder über den Sauerstoff an das Metall gebunden sein:



Da die Phenylgruppe als Multiplett auftritt, kann im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus der Lage der Signale nicht einfach entschieden werden, ob A oder B vorliegt. Die Konfiguration A erscheint sterisch jedoch weit weniger anspruchsvoll.

Das unkoordinierte Diphenylsulfoxid zeigt im IR- Spektrum (KBr) bei ca. 1000 cm^{-1} eine starke Bande, die der $\nu(\text{S=O})$ -Schwingung zugeordnet werden kann. S- gebundene Dimethylsulfoxid- Komplexe absorbieren oberhalb 1090 cm^{-1} , während für O- gebundenen eine $\nu(\text{S=O})$ - Bande bei 920 cm^{-1} charakteristisch ist (159). 40 und 41 zeigen Absorptionen zwischen 905 und 940 cm^{-1} , die für M-O - Bindung sprechen.

Einen weiteren Hinweis für Metall- Sauerstoff- Bindung erhält man aus der Farbe der Komplexe



- a) Molybdänkomplexe dieses Typs, wie z.B. auch der Aceton-Komplex 26 sind bei Bindung eines Liganden über den Sauerstoff häufig rot gefärbt (95b).
- b) Die Komplexe 31, 36 und 37 mit Metall- Schwefel- Bindung sind ockerfarben.

3. Neue kationische Komplexe mit Bis(diphenylphosphino)ethan

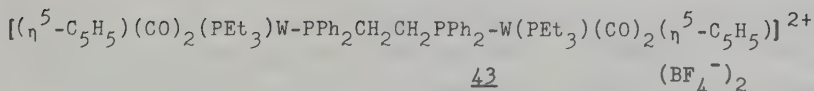
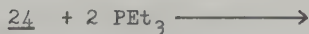
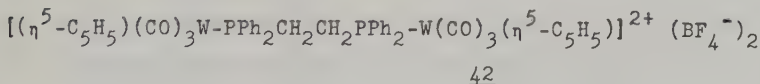
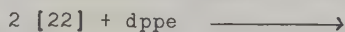
3.1. Einleitung

Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) kann als einzähniger Ligand, Chelat- oder Brückenbildner auftreten (160). Die Komplexe

$\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{M}]_2(\mu_2\text{-dppe})\}^{2+}$ (M=Fe,Ru)(17,161) und $\{[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_3\text{W}]_2(\mu_2\text{-dppe})\}^{2+}$ (162) sind in der Literatur beschrieben. Vor kurzem konnten in unserem Arbeitskreis die Verbindungen $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}]_2(\mu_2\text{-dppe})\}^{2+}$ und $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MoPPh}_3]_2(\mu_2\text{-dppe})\}^{2+}$ dargestellt werden (96b).

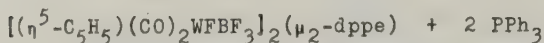
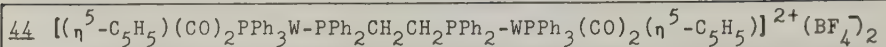
3.2. Darstellung und Eigenschaften der Komplexe 42 bis 44

Die Synthese der Komplexe 42 bis 44 erfolgte aus den Tetrafluoroborato-Komplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{WFBF}_3$ 20, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WFBF}_3$ 22 und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{WFBF}_3]_2(\mu_2\text{-dppe})$ 24 gemäß:



Die Verbindung 44 konnte auf zwei verschiedenen Wegen dar-

gestellt werden:



Die Verbindungen 42 bis 44 sind bei Raumtemperatur unter Luft- und Lichtabschluß stabil. Durch die Größe und Ladung der Komplexe bedingt, lösen sich 42, 43 und 44 nur in polaren Lösungsmitteln.

3.3. Diskussion der Komplexe 42 bis 44

Die IR- und ^1H -NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen 42, 43 und 44 sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Die IR-Spektren von 42 und der entsprechenden Molybdän-Verbindung sind im Carbonylbereich sehr ähnlich. Im ^1H -NMR-Spektrum von 42 findet sich neben dem Hauptsignal bei 6,00 ppm noch ein schwächeres bei 6,15 ppm. Da 500 scans für das Spektrum benötigt werden, 42 in Aceton jedoch nur schwer löslich ist, ordnen wir das Signal bei 6,15 ppm einem gut löslichen Nebenprodukt zu. Aufgrund seiner Stabilität stellt 42 ein definiertes Ausgangssystem für weitere Reaktionen dar.

Das IR-Spektrum der Verbindungen 43 und 44 deutet auf überwiegendes Vorliegen der cis-Konfiguration hin. In der Vergleichsverbindung $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MoPPh}_3]_2(\mu_2\text{-dppe})\}^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$, die ein recht ähnliches IR-Spektrum wie 44 aufweist,

Tabelle 9: ^1H - NMR - und IR - spektroskopische Daten der Verbindungen 42 bis 44 und einiger Vergleichskomplexe

Nr.	Verbindung	^1H -NMR		IR $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	Li.
		δ (ppm)	Integr.		
<u>42</u>	$\left\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}]_2(\mu_2\text{-dppe})\right\}^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$	7,66 m Ph 6,00 s cp 3,03 CH_2	10 4,1	2059s, 1997s, 1925vs, 1907m, 1872w	
<u>43</u>	$\left\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{WPtEt}_3]_2(\mu_2\text{-dppe})\right\}^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$	7,53 m Ph 5,82-5,17 cp 2,78 CH_2 2,60-2,24 P- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ 1,56-1,20 P- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$	20 9,4	1943vs, 1853vs	
<u>44</u>	$\left\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{WPPh}_3]_2(\mu_2\text{-dppe})\right\}^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$	7,58 m Ph 6,10-5,11 cp a) 2,83 CH_2	50 10	1957vs, 1870vs	
	$\left\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}]_2(\mu_2\text{-dppe})\right\}^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ b)	5,86 cp 2,68 m CH_2		2061s, 2004s, 1937vs 1920m	96b
	$\left\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MoPPh}_3]_2(\mu_2\text{-dppe})\right\}^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ c)	7,58 m Ph 5,61-4,94 cp 2,93-2,64 m CH_2	50 10 3,8	1976s, 1896vs	96b

Alle ^1H -NMR-Spektren in d^6 -Aceton, wenn nicht anders vermerkt; alle IR-Spektren in Nujol

a) viele Signale, z.T. nicht mehr aufgelöst b) d^6 -DMSO c) CDCl_3

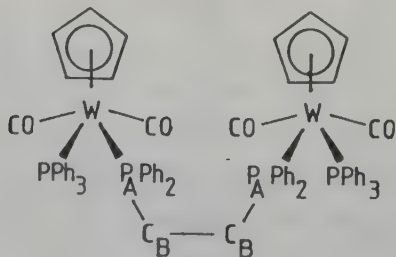
liegt dagegen überwiegend die trans-Form vor. Es sei hier noch einmal darauf hingewiesen, daß bei unserer schonenden Darstellungsweise die Bildung kinetisch kontrolliert wird, und daher nicht immer das thermodynamisch stabilste Produkt entstehen muß.

Der Komplex 44 wurde, wie oben beschrieben, auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt. Es ergaben sich jedesmal identische IR-Spektren, und auch die Analysen wiesen weitgehende Übereinstimmung auf.

Die ^1H -NMR-Spektren von 43 und 44 sind nicht einfach zu deuten, da 43 im cp-Bereich mehrere, 44 hier sogar mindestens 20 Signale aufweist ! Integriert man die Flächen der Phenyl- und cp-Signale und setzt sie zueinander ins Verhältnis, so wird bei 43 etwa 20 : 9,4 und bei 44 ungefähr 50:10 gefunden, was den theoretischen Werten gut entspricht.

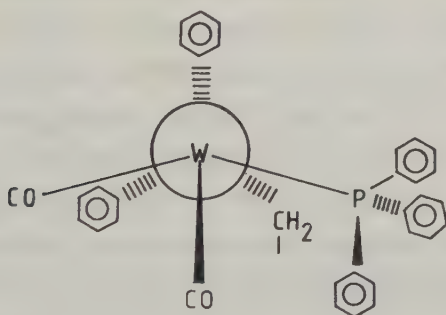
Eine Erklärung der zahlreichen cp- Signale kann folgendermaßen versucht werden:

Die Verbindungen 43 und 44 können als Isomere I, II, III oder IV vorliegen (vergl. Kapitel I,3.). Da drei sterisch anspruchsvolle Gruppen (cp, PEt_3 bzw. PPh_3 , dppe) an jedem Wolframatom koordiniert sind, können die Drehungen um $\text{P}_\text{A}-\text{C}_\text{B}$ oder $\text{C}_\text{B}-\text{C}_\text{B}$ so stark erschwert werden, daß Rotamere



(Konformationsisomere, z.B. cisoid oder transoid) eine Rolle spielen können. Ferner kann die freie Rotation um die Bindung $W-P_A$ stark gehindert sein. Mit dem sterisch weniger anspruchsvollen PEt_3 -Liganden in 43 werden deutlich weniger cp-Signale gefunden.

Newman-Projektion entlang der $W-P_A$ -Bindung:



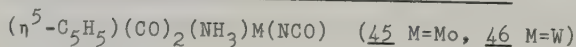
Die Größe dieser Rotationsbarrieren muß aber ≈ 20 kcal/mol betragen, da die Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen wurden.

V Reaktionen von Diphenylsulfilimin mit Carbonylmetallkomplexen

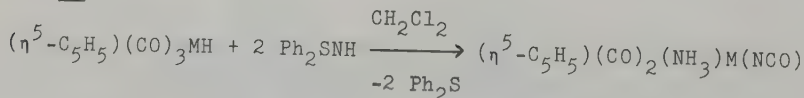
1. Einleitung

Sulfilimine R_2SNR' finden in der präparativen organischen Chemie breite Anwendung (163). Die Bindungsverhältnisse in dem Sulfilimin können durch die beiden Grenzformeln $H\ddot{N}=\bar{S}Ph_2 \leftrightarrow \bar{H}\ddot{N}-\overset{+}{S}Ph_2$ beschrieben werden. Einige Palladium(II)- und Platin(II)- Komplexe mit stabilen Sulfiliminen wurden beschrieben (164). Es erschien von Interesse, Reaktionen von verschiedenen Metallkomplexen mit dem Sulfilimin Ph_2SNH (165) zu untersuchen, um auf einfache Weise- unter Abspaltung des stabilen Diphenylsulfids, das auch an das Metall gebunden werden könnte- die NH- Gruppe in den Komplex einzuführen.

2. Darstellung und Diskussion der Komplexe



Beim Auftauen der gekühlten Lösungen von Ph_2SNH und des Hydrids $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3MH$ ($M=Mo, W$) fallen rote Niederschläge an. Nach den spektroskopischen Daten bilden sich aber nicht die Amido- Verbindungen $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3M-NH_2$ (166), sondern die Amminodicarbonyl- π -cyclopentadienyl-isocyanato- Komplexe 45 und 46 :



45 $M = Mo$

46 $M = W$

Das hierbei entstehende Ph_2S konnte getrennt nachgewiesen werden. In den IR-Spektren von 45 und 46 treten zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden (in THF) praktisch gleicher Intensität auf; daraus kann auf einen Winkel von ca. 90° zwischen den beiden $\text{M}(\text{CO})$ -Bindungen geschlossen werden (26). Auch in dem verwandten Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{MoCONH}_2$ (51) wurde cis-Stellung der beiden Carbonyl-Liganden gefunden. Ein entsprechender Isocyanatokomplex mit PPh_3 anstelle von NH_3 als Ligand, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{Mo}(\text{NCO})$, wurde von Behrens et al. auf anderem Weg erhalten (s. II, Tabelle 2; (51)).

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{14}N -NMR-Spektren von 45 und 46 bestätigen die Konstitution dieser Verbindungen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von 46 in d^8 -THF treten zwei cp-Signale bei 96,7 und 93,1 ppm auf, die wir auf eine mögliche cis-trans-Isomerisierung zurückführen.

Das Massenspektrum von 46 (70 eV; 100°C) weist folgende Massenzahlen auf:

	375		$\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}(\text{NCO})$
$-\text{NH}_3$	(364)	$-\text{CO}$	$(\text{cp}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{W}(\text{NCO}))$ <u>46</u>
	347		$\text{cp}(\text{CO})_2\text{W}(\text{NCO})$
	319	$-\text{CO}$	$\text{cp}(\text{CO})\text{W}(\text{NCO})$
	291	$-\text{CO}$	$\text{cpW}(\text{NCO})$
$-\text{NCO}$	263	$-\text{CO}$	cpWN
	249	$-\text{N}^{\text{II}}$	cpW
	184	$-\text{cp}$	184_{W}

Der Molekülpeak von 46 konnte nicht beobachtet werden. Außerdem werden noch die Massenzahlen der Zerfallsreihe von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}]_2$ gefunden. Durch das Auftreten des Ions

Tabelle 10: NMR - und IR - Daten der Verbindungen 45 bis 47

Nr.	Verbindung	NMR δ (ppm)				IR ν (cm ⁻¹)
		¹ H	Integr.	¹³ C	¹⁴ N	
<u>45</u>	cp(CO) ₂ (NH ₃)Mo(NCO)	5,66 2,90	cp a) 5 NH ₃ a) 2,9	96,5		3517w, 3342m, 3257, 3180, 3119w (NH ₃); 2218s, (as NCO); 1958s, 1825s(CO); 1612m(as NH ₃)
<u>46</u>	cp(CO) ₂ (NH ₃)W(NCO)	5,80 3,50	cp a) 5 NH ₃ a) 2,9	96,7/93,1 94,9 261,7; 253,1 190	193 NCO d) -32 NH ₃ d)	3540(NuJol), 3335m, 3258, 3180, 3120w(NH ₃); 2229s(as NCO); 1944, 1800s(CO); 1614m(as NH ₃)
<u>47</u>	Ph ₂ SNCONH ₂	7,80-7,52 5,85	Ph e) 10 NH ₂ e) 2,1	138,3; 131,3 129,5; 126,7 166,5		3321, 3176(NH ₂); 1659s, 1587s, 1570(CONH ₂); 1033m(S=N)

Alle IR-Spektren wurden in KBr aufgenommen a) in d⁸-THF (=3,7; 1,84 ppm) b) in d⁶-Aceton (=205,4; 30,5 ppm) c) in d⁸-THF (=68,0; 26,15 ppm) d) in d⁶-Aceton ; mit wässriger NH₄NO₃-Lösung (NH₄⁺=0 ppm; NO₃⁻=356,3 ppm) als externer Standard e) in d⁶-DMSO (¹H-NMR = 2,5 ppm; ¹³C-NMR = 39,4 ppm) f) das Auftreten von zwei cp- Signalen ist möglicherweise auf cis- trans- Isomerisierung zurückzuführen.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}(\text{NCO})]^+$ 16 erhielten wir einen ersten Hinweis auf die Existenz eines solchen Komplexes, der präparativ zugänglich ist (s. Kapitel II 2.).

Im Massenspektrum von 45 (70eV; 100°C) konnte weder der Molekülpeak von 45, noch der von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{NCO})$ 15 beobachtet werden:

(278)		$(\text{cp}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{Mo}(\text{NCO}))$	<u>45</u>
261	-NH ₃	$\text{cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{NCO})$	
233	-CO	$\text{cp}(\text{CO})\text{Mo}(\text{NCO})$	
205	-CO	$\text{cpMo}(\text{NCO})$	
177	-CO	cpMoN	
163	-NCO	cpMo	
163	- "N"	98_{Mo}	
98	-cp		

Es wurden außerdem die Massen der Zerfallsreihe von

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}]_2$ gefunden.

Für die Bildung der Isocyanat- und Amin-Liganden aus der Gruppierung $\text{M}(\text{H})\text{CO}$ und $\text{Ph}_2\text{S}=\text{NH}$ sind verschiedene Mechanismen denkbar. Das stabile Isocyanat wurde schon häufig als Produkt der Reaktion von Metallcarbonylen mit flüssigem Ammoniak (167), Aminen (168), Hydrazin (168), Hydroxylamin und Chloramin (169), Diaziridin (170), Diazirin (171) sowie dem Azidion (172) beobachtet. Bei diesen Reaktionen ist der wesentliche Schritt stets der Angriff einer N-Base an einem Kohlenstoffatom eines koordinierten CO-Liganden. Man kann hier ähnliche Schritte wie bei den Reaktionen von Metallcarbonylen mit flüssigem Ammoniak sowie mit Diaziridin annehmen. Schematisch läßt sich die Reaktion wie folgt formulieren :

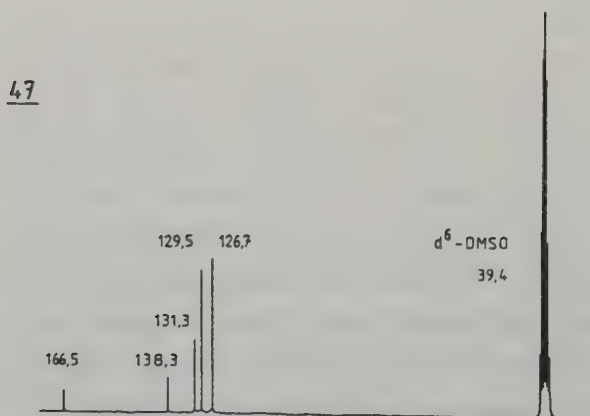
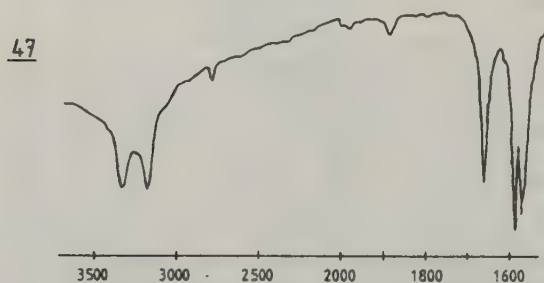
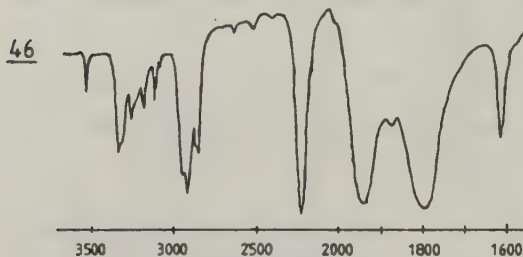
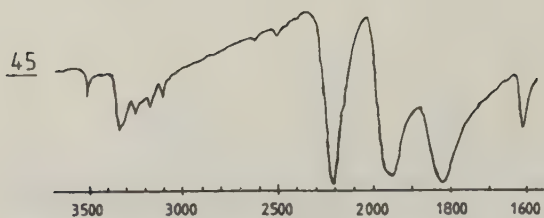
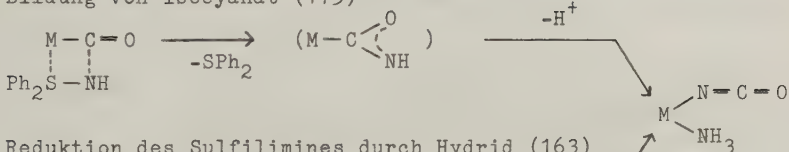
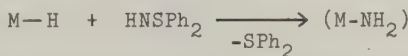


Abbildung 7: IR - Spektren von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{Mo}(\text{NCO})$ 45 (KBr), $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{W}(\text{NCO})$ 46 (Nujol) und $\text{Ph}_2\text{SNCONH}_2$ 47 (KBr); ^{13}C - NMR von 47 in $\text{d}^6\text{-DMSO}$

a) Bildung von Isocyanat (173)



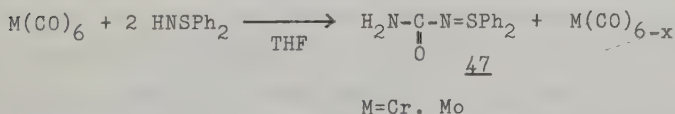
b) Reduktion des Sulfilimines durch Hydrid (163)



Bei der analogen Reaktion von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{WH}$ mit Diphenylsulfilimin wurde ein in allen Lösungsmitteln unlösliches Produkt mit den IR- Daten (Nujol) 2220cm, (NCO); 1958w,br 1910m,1850s,1827vs,v(CO), erhalten. Möglicherweise enthält diese Verbindung CO- Brücken.

3. Darstellung und Diskussion der Verbindung $\text{Ph}_2\text{SNCONH}_2$ 47

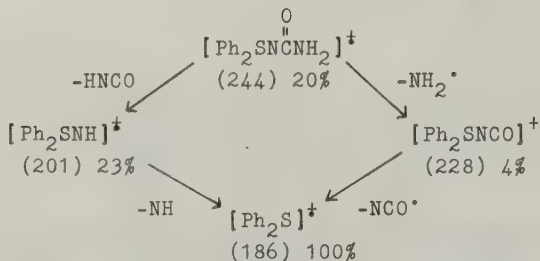
Setzt man die Hexacarbonyle von Chrom und Molybdän mit Diphenylsulfoxid Ph_2SNH um, so entsteht als Hauptprodukt (in Ausbeuten bis 66%) Diphenyl-N-carbamoylsulfilimin.



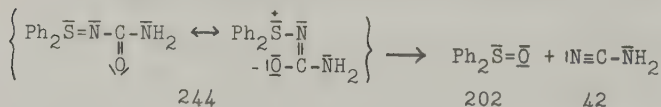
Analoge N-Carbamoylsulfilimine sind schon länger bekannt (174); 47 wurde unseres Wissens bisher nicht beschrieben. Als Nebenprodukte entstehen nicht näher charakterisierte Isocyanato-Komplexe. Die Verbindung 47 wurde durch Elementaranalyse, IR- ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, sowie massenspektroskopisch identifiziert (s.Tabelle 10; Abb.7).

Die gefundenen Ionen im Massenspektrum legen folgenden Zerfallsweg nahe, der auch für analoge, substituierte N-Carba-

moylsulfilimine gefunden wurde (175):

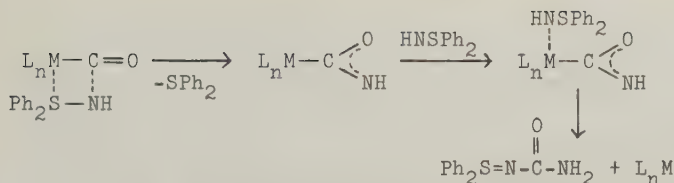


Das Auftreten eines metastabilen Peaks der Masse 165,6 ($201^2/244 = 165,58$) beweist, daß $[\text{Ph}_2\text{SNH}]^{\dagger}$ direkt aus $[\text{Ph}_2\text{SNC}(\text{O})\text{NH}_2]^{\dagger}$ entsteht (111, S.360). Weiterhin treten die Fragmente von Ph_2S auf. Unter dem Muster von Ph_2SNH (201) liegt wahrscheinlich noch das von $\text{Ph}_2\text{S}-\text{O}$ (202), da folgender Zerfall möglich ist (175):



Dabei würde $\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ ($m=42$) abgespalten. Tatsächlich wird umgekehrt bei der Massenzahl 42 ein Doppelpeak gefunden, der den Teilchen NCO und $\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ zugeordnet werden kann.

Die Bildung von 47 aus dem Metallcarbonyl und Ph_2SNH läßt sich der bekannten Metallcarbonyl-katalysierten Carbonylierung von Aminen zu Formamiden bzw. Harnstoffderivaten (167,168,173) an die Seite stellen und kann vereinfacht wie folgt wieder gegeben werden:



Beim Vermischen der Festsubstanzen $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}$) mit Ph_2SNH tritt rasch Reaktion unter Dunkelfärbung auf. In der Gasphase konnte NH_3 und CO nachgewiesen werden. Der Rückstand enthielt einen Isocyanatokomplex (vermutlich $[\text{Ph}_2\text{SNH}_2]^+ [\text{M}(\text{CO})_5\text{NCO}]^-$; IR: $\nu_{\text{as}} \text{NCO}=2116 \text{ cm}^{-1}$, Substanz zwischen NaCl -Platten).

4. Umsetzung von Diphenylsulfilimin mit $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$

Da das käufliche Diphenylsulfilimin Kristallwasser enthält ($\text{Ph}_2\text{SNH} \cdot \text{H}_2\text{O}$), wurde es zwei Tage bei Raumtemperatur am Hochvakuum getrocknet. Die C,H,N,S-Analyse (siehe experimenteller Teil) weist auf Wasserabspaltung hin, d.h. es liegt nun Ph_2SNH vor. IR- und ^1H -NMR-spektroskopisch ließen sich als Produkte $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoSPh}_2]^+ \text{BF}_4^-$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoNCO}$ nachweisen (s. Kapitel IV, 2.2.4 und II, 2). Außerdem entstanden noch weitere Komplexe, die aber nicht näher charakterisiert wurden.

VI. Experimenteller Teil

1. Arbeitsmethodik

Alle Reaktionen wurden in Schlenkrohren unter Argon, meist in Methylenchlorid als Lösungsmittel ausgeführt. Die Produkte wurden meist mit Pentan gefällt und in Schlenk-Fritten isoliert. Das Trocknen der Substanzen erfolgte im Ölpumpenvakuum oder an einer Quecksilberdiffusionspumpe. Alle Lösungsmittel waren mit Argon gesättigt. Methylenchlorid wurde durch eine ca. 2m lange Säule mit Molekularsieb 4 Å vorgetrocknet und über Phosphorpentoxid rückflußgeköcht. Für besonders wasserempfindliche Verbindungen wurde es, unmittelbar vor Versuchsbeginn, nochmals über eine mit Molekularsieb versehene Säule gegeben. Pentan wurde bei Gebrauch jedesmal über Na/K-Legierung rückflußgeköcht und abdestilliert. Die anderen Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren absolutiert(176).

Bei einer chromatographischen Trennung der Produkte mittels einer Säule (Länge zwischen 4 cm und 1 m; Durchmesser 2 cm) wurde in allen Fällen als Trägermaterial Kieselgel A 60 der Firma Merck benutzt. Mit Hilfe von Dünnschichtchromatogrammen wurde das geeignetste Lösungsmittelgemisch ermittelt. Hatten sich auf der Säule verschiedene Farbzonen ausgebildet, so wurden diese in getrennten Schlenkrohren aufgefangen und einzeln untersucht.

2. Meßgeräte:

IR-Spektren:

Perkin-Elmer 325 Infrarot Gitterspektrometer; CsBr-, AgCl-AgBr- oder NaCl-Fenster

Perkin-Elmer-Infrared-Spectrophotometer 297

NMR-Spektren:

Varian : EM 360, A 60, FT 80

Jeol : FX 90

Bruker : WP 200

In den NMR-Spektren wurde, wenn möglich, die chemische Verschiebung auf das jeweilige Lösungsmittel bezogen.

^1H -NMR:

CDCl_3 = 7,24 ppm; CD_2Cl_2 = 5,33 ppm; d^6 -Aceton = 2,04 ppm;
 d^6 -DMSO = 2,5 ppm; d^8 -THF = 3,7 ppm; 1,84 ppm

^{13}C -NMR:

CD_2Cl_2 = 54,2 ppm; d^6 -DMSO = 39,4 ppm; d^6 -Aceton =
205,4; 30,5 ppm; d^8 -THF = 68,0; 26,15 ppm

^{14}N -NMR:

externer Standard NH_4NO_3 aq : NH_4^+ = 0; NO_3^- = 356,3 ppm

^{19}F -NMR:

externer Standard CFCl_3 = 0 ppm

^{31}P -NMR:

externer Standard 85 % H_3PO_4 = 0 ppm

Massenspektren:

A E I MS 902

Varian M A T 311 A

Elementaranalyse:

Die C, H, N, S - Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München ausgeführt.

3. Ausgangsverbindungen

Die Tritylsalze Ph_3CBF_4 (Fluka), Ph_3CAsF_6 (Merck) und Ph_3CSbF_6 (Atlanta) wurden durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 gereinigt (96b). Die Hydride ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)(CO) $_3$ MH (M=Mo,W) wurden nach modifizierten Literaturverfahren dargestellt (96b,177,178). Die Phosphine PMe_3 , PEt_3 , Pcy_3 , PPh_3 (Fluka) und dppe (Strem) wurden ohne Vorreinigung verwendet. $(\text{AsPh}_4)_2\text{C}_4\text{S}_4$ stellte R.Grenz, P(OPh) $_3$ K.H.Sünkel zur Verfügung. Ph_2SNH (Fluka) wurde zwei Tage im Hochvakuum getrocknet. Alle übrigen Rea-

genzien waren handelsübliche Produkte und wurden als solche zur Reaktion gebracht.

4. Darstellung der Verbindungen 1 bis 47

4.1. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{WH}]_2 (\mu_2\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ 1

1,06 g (3,17 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WH}$ werden in 20 ml Hexan gelöst und unter Rühren mit 0,63 g (1,58 mmol) dppe versetzt, wobei sich nicht das gesamte dppe löst. Nach ca. 20 min. setzt eine starke Gasentwicklung ein, nach weiteren 5 min. fällt ein feiner gelblicher Niederschlag aus, der 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, abgefrittet und 4 mal mit 5 ml Hexan gewaschen wird. Anschließend wird aus CH_2Cl_2 umkristallisiert.

$\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{P}_2\text{W}_2$	ber.: C 47,55	H 3,59
(1010,38)	gef.: C 47,18	H 3,56

4.2. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MoH}]_2 (\mu_2\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ 2

0,98 (3,98 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoH}$ werden in 20 ml Hexan gelöst und unter Rühren mit 0,79 g (1,99 mmol) dppe versetzt, wobei eine Suspension entsteht. Man läßt vier Stunden bei Raumtemperatur reagieren, frittet den Niederschlag ab und wäscht viermal mit je 10 ml Pentan. Ein analysenreines Produkt wird durch Lösen in 15 ml CH_2Cl_2 und anschließendes Ausfrieren bei tiefer Temperatur isoliert.

$\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{Mo}_2\text{O}_4\text{P}_2$	ber.: C 57,57	H 4,35
(834,548)	gef.: C 57,96	H 4,38

4.3. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{WH}$ 2

0,59 g (1,77 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WH}$ werden in 15 ml Hexan

gelöst und unter Rühren 0,5 g (1,78 mmol) Pcy_3 zugegeben, wobei eine leicht trübe Lösung entsteht, die 24 Stunden rückflußgekocht wird. Nach Abkühlen wäscht man viermal mit je 5ml Pentan und trocknet einen Tag am Hochvakuum.

$\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{O}_2\text{PW}$	ber.: C 51,21	H 6,70
(568,41)	gef.: C 49,75	H 6,89

4.4. Cis- und trans- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{PMe}_3\text{WBr}$ 4

0,24 g (0,63 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{PMe}_3\text{WH}$ werden mit 5ml (57,2 mmol) CHBr_3 versetzt und bei RT 4 Stunden gerührt. Die jetzt dunkelrote Lösung wird nach Einengung auf die Hälfte mit 10 ml Pentan gefällt, wobei ein voluminöser, flockiger orangegelber Niederschlag ausfällt, der 6 mal mit je 10 ml Pentan gewaschen und 4 Std. am Hochvakuum getrocknet wird. Es handelt sich um ein cis/trans-Gemisch, das durch Säulenchromatographie (LM: CH_2Cl_2 ; Länge der Säule 40 cm) zu trennen ist. Zwei Banden werden deutlich unterschieden:

- die gelbe, schneller laufende (cis-Produkt) und
- die orangefarbene, langsamer laufende (trans-Produkt).

Beide Fraktionen werden zur Trockene abgezogen und 4 Std. am Hochvakuum getrocknet.

trans-4, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{BrO}_2\text{PW}$	ber.: C 26,06	H 3,06
(460,95)	gef.: C 24,64	H 3,38

4.5. Cis- und trans- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{PMe}_3\text{WJ}$ 5

0,2 g (0,52 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{PMe}_3\text{WH}$ werden mit 3ml CH_2J_2 (37,2 mmol) versetzt und 1 Tag bei RT gerührt. Die nunmehr rotbraune Lösung wird bei 70°C auf die Hälfte eingengt und mit 20 ml Pentan gefällt. Der braune Niederschlag wird vier-

mal mit je 10 ml Pentan gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet. Das cis/trans-Gemisch wird auf einer Säule (LM CH_2Cl_2 /Pentan (1:3); Länge 40 cm) getrennt, die rotorange Bande (cis) von der nachfolgenden orangegelben (trans) isoliert. Anschließend wird jeweils das LM abgezogen und der Rückstand 5 Std. am Hochvakuum getrocknet.

cis- <u>5</u> , $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{JO}_2\text{PW}$	ber.: C 23,65	H 2,78
(507,95)	gef.: C 24,00	H 3,14

4.6. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{WCl}$ 6

0,22 g (0,38 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Pcy}_3\text{WH}$ werden in 3 ml (31 mmol) CCl_4 12 Std. bei RT gerührt. Der entstehende orangegelbe Niederschlag wird abgefrittet, mehrfach mit je 10 ml Pentan gewaschen und einen Tag am Hochvakuum getrocknet.

$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{ClO}_2\text{PW}$	ber.: C 48,36	H 6,17
(620,85)	gef.: C 46,30	H 6,55

4.7. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{WBr}$ 7

0,2 (0,35 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Pcy}_3\text{WH}$ werden mit 3 ml CHBr_3 (3,43 mmol) versetzt, 12 Std. bei RT gerührt und mit 10 ml Pentan gefällt. Der orangebraune Niederschlag wird abgefrittet, fünfmal mit je 10 ml Pentan gewaschen und im Hochvakuum einen Tag getrocknet.

$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{BrO}_2\text{PW}$	ber.: C 45,13	H 5,76
(665,37)	gef.: C 42,89	H 5,68

4.8. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{WJ}$ 8

0,19 g (0,33 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Pcy}_3\text{WH}$ werden in 2ml (ca. 25 mmol) suspendiert und mehrere Tage bei RT gerührt. Anschließend wird auf die Hälfte eingengt (Wasserbad) und 5 ml Pentan zugegeben, wobei ein rotbraunes Öl ausfällt. Zum Kristallisieren wird mehrere Std. bei -20°C gerührt. Bei $+20^\circ\text{C}$ wird anschließend abgefrittet und mehrfach mit je 10 ml Pentan gewaschen, bis die Waschlösung keine rötliche Färbung mehr aufweist. Die Verbindung wird einen Tag am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 90%.

$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{JO}_2\text{PW}$	ber.: C 42,16	H 5,38
(712,30)	gef.: C 41,26	H 5,46

4.9. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{WCl}]_2(\mu_2\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ 9

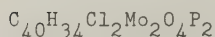
Zu einer Lösung von 0,8 g (0,79 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{WH}]_2(\mu_2\text{-dppe})$ in 15 ml CH_2Cl_2 gibt man 2 ml (20,7 mmol) CCl_4 , wobei die zunächst klare, gelbe Lösung orange und schließlich orangerot wird. Die Reaktion ist nach 4 Std. beendet (Lösungs-IR-Spektrum). Nach Einengen der Reaktionslösung auf ca. 5 ml, wird mit 20 ml Pentan ein orangegelber, flockiger Niederschlag gefällt, der 4 mal mit je 10 ml Pentan gewaschen und einen Tag am Hochvakuum getrocknet wird.

$\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{W}_2$	ber.: C 44,52	H 3,18
(1079,27)	C 44,04	H 3,66

4.10. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MoCl}]_2(\mu_2\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ 10

0,6 g (0,72 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MoH}]_2(\mu_2\text{-dppe})$ werden in ca 15 ml CH_2Cl_2 gelöst und 2,5 ml CCl_4 hinzugefügt. Nach etwa 3 Std. ist die Reaktion beendet und die Farbe hat sich

von gelb nach orangerot verändert. Die Lösung wird auf ca. 5 ml eingeeengt und mit 20 ml Pentan gefällt. Der orangefarbene Niederschlag wird 4 mal mit je 10 ml Pentan gewaschen, aus CH_2Cl_2 /Pentan umgefällt, erneut mit 4 mal 10 ml Pentan gewaschen und anschließend 8 Std. am Hochvakuum getrocknet.



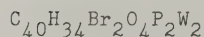
ber.: C 53,18 H 3,79

(903,45)

gef.: C 50,40 H 4,19

4.11. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{WBr}]_2(\mu_2\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ 11

0,33 g (0,33mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{WH}]_2(\mu_2\text{-dppe})$ werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 2,5 ml (28,6 mmol) CHBr_3 versetzt. Die Reaktion ist nach ca. 3 Std. beendet (Lösungsmittel-IR-Spektrum) und die Farbe ändert sich von gelb nach orange. Nach Einengen auf ca. 5 ml wird mit 20 ml Pentan gefällt, mehrfach mit Pentan gewaschen und 8 Std. am Hochvakuum getrocknet.



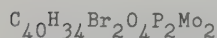
ber.: C 41,13 H 2,93

(1168,17)

gef.: C 40,44 H 3,46

4.12. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MoBr}]_2(\mu_2\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ 12

0,6 g (0,72 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MoH}]_2(\mu_2\text{-dppe})$ werden mit 2 ml (22,9 mmol) CHBr_3 versetzt. Man läßt 2 Std. bei RT reagieren und fällt dann mit 10 ml Pentan einen orangefarbenen flockigen Niederschlag aus. Nach Abfritten wird 4 mal mit je 10 ml Pentan gewaschen und 8 Std. am Hochvakuum getrocknet.



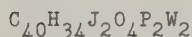
ber.: C 48,41 H 3,45

(992,348)

gef.: C 45,67 H 3,69
46,37 4,13

4.13. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{WJ}]_2(\mu_2\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ 13

0,2 g (0,2mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{WH}]_2(\mu_2\text{-dppe})$ werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 2ml (24,9 mmol) CH_2J_2 versetzt. Man läßt 3 Std. bei RT reagieren, wobei sich die Farbe von gelb nach dunkelorange ändert. Nach Einengen auf die Hälfte wird der orangefarbene Niederschlag abgefrittet, 4 mal mit je 10 ml Pentan gewaschen und 8 Stunden am Hochvakuum getrocknet.



ber.: C 38,06 H 2,72

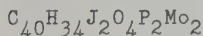
(1262,17)

gef.: C 37,57 H 3,06

Das Produkt fällt nach obiger Vorschrift überwiegend als trans-Derivat an; erhitzt man es jedoch 24 Std. in siedendem Toluol, so lagert es sich in das cis-Derivat um (Lösungsmittel-IR-Spektrum). Ein dabei auftretender feiner bräunlicher Niederschlag wird verworfen.

4.14. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MoJ}]_2(\mu_2\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ 14

0,06 g (0,07 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MoH}]_2(\mu_2\text{-dppe})$ werden bei RT mit 2ml (24,9 mmol) CH_2J_2 versetzt und 3 Tage gerührt. Die rotviolette Lösung wird zur Trockene abgezogen und das zurückbleibende violette Öl in 10 ml Pentan gerührt; der entstehende rotviolette flockige Niederschlag wird 4 mal mit je 10 ml Pentan gewaschen und 8 Std. am Hochvakuum getrocknet.



ber.: C 44,23 H 3,15

(1086,35)

gef.: C 43,07 H 3,15

4.15. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo(NCO)}$ 15

0,88mmol $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$ werden in 10 ml CH_2Cl_2 bei

-30°C dargestellt und mit 0,07 g (0,86 mmol) KNCO versetzt. Nach 5tägigem Rühren bei -30°C (Kryostat), trennt man von nicht umgesetzten KNCO ab, engt die Lösung zur Trockene ein, wäscht 2 mal mit je 5 ml H₂O und 4 mal mit je 10 ml Pentan und trocknet erneut. Die endgültige Reinigung erfolgt durch Kristallzüchtung aus CH₂Cl₂/Pentan, wobei kleine rote Kristalle ausfallen.

Für eine Analyse war die Ausbeute zu gering.

4.16. (η^5 -C₅H₅)(CO)₃W(NCO) 16

0,5 mmol (η^5 -C₅H₅)(CO)₃WBF₃ werden in der üblichen Weise in CH₂Cl₂ dargestellt. Man fügt 0,5 g (6,16 mmol) KNCO hinzu und rührt 3 Tage bei -30°C (Kryostat). Einengen auf die Hälfte und Überführen der Suspension auf eine Säule (LM CH₂Cl₂; Länge 60 cm). Die erste braune Bande wird verworfen, die zweite, gelbe, enthält das gewünschte Produkt, das nach Abziehen des Lösungsmittels 4 Std. am Hochvakuum getrocknet wird.

Für eine Analyse war die Ausbeute zu gering.

4.17. Umsetzung von (η^5 -C₅H₅)(CO)₃WBF₃ mit $\text{Net}_4^+ \text{F}^-$ 17

0,5 mmol (η^5 -C₅H₅)(CO)₃WBF₃ 22 werden wie üblich dargestellt, mit Pentan gefällt und gewaschen, wieder in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 0,1 g (0,54 mmol) $\text{Net}_4^+ \text{F}^- \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ versetzt. ($\text{Net}_4^+ \text{F}^- \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ wurde 2 Tage am Hochvakuum getrocknet). Es erfolgt eine rasche Reaktion zu einer roten klaren Lösung, die bei -30°C (Kryostat) noch zwei Tage gerührt wird. Die rote Lösung trennt man von einem farblosen Niederschlag ab. Das Produkt wird einen Tag am Hochvakuum getrocknet. Da größtenteils das Dimere [$(\eta^5$ -C₅H₅)(CO)₃W]₂ entstanden ist, wurde keine Analyse angefertigt.

4.18. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{LMX}$ (M=Mo,W; L=CO, PMe_3 , PEt_3 , PPh_3 ,
 P(OPh)_3 , dppe; X= BF_4 , AsF_6 , SbF_6) 18 bis 22, 24 und 25 ;
 $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_3\text{WFBF}_3$ 23

Ca. 0,5 mmol Tritylsalz wird in etwa 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und auf -30°C abgekühlt. Zu dieser stark gelb gefärbten Lösung gibt man spatelweise das entsprechende Hydrid zu und wartet nach jeder Zugabe einige Minuten. Der Endpunkt der "Titration" kann beobachtet werden durch

a. einen Farbwechsel von gelb über rot nach violett, wobei die Farbe in dünnen Schichten bewertet wird

b. IR-Spektroskopie, da das Kation Ph_3C^+ in CH_2Cl_2 bei 1355 cm^{-1} eine charakteristische Bande besitzt, deren Verschwinden den Endpunkt der Titration anzeigt.

Zur Umsetzung mit Liganden kann jetzt die violette Lösung ohne Füllen verwendet werden. Zur Isolierung der Verbindungen 18 bis 24 fällt man mit Pentan einen violette Niederschlag, wäscht mehrmals und trocknet 3 Std. am Hochvakuum. Die gewonnenen Verbindungen sind äußerst wasserempfindlich, und so werden bei einer C,H-Analyse meist Werte gefunden, die besser auf die Aquo-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{LM}(\text{H}_2\text{O})]^+\text{X}^-$ passen.

Ersetzt man in den Komplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{LMX}$ das BF_4 durch AsF_6 oder SbF_6 , so sind die Verbindungen wesentlich schwerer löslich.

Bei der Reaktion von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MFBF}_3$ (M=Mo,W) mit reduzierend wirkenden Verbindungen wie z.B. C_5H_5^- , n-Butyllithium und dem Dianion der Propionsäure entsteht als Hauptprodukt das Dimere $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{M}]_2$.

4.19. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]^+\text{BF}_4^-$ 26

0,55 mmol $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WBF}_3$ 22 werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei -30°C mit 3ml Aceton versetzt, wobei sofort eine klare rote Lösung entsteht. Man engt ein und fällt mit Pentan ein rotes Öl aus, das bei weiterem Rühren in einen roten, flockigen Niederschlag übergeht, der 4 mal mit je 10 ml Pentan gewaschen und 5 Std. am Hochvakuum getrocknet wird.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BF}_4\text{O}_4\text{W}$

ber.: C 27,65 H 2,32

(477,86)

gef.: C 26,90 H 2,45

4.20. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{W}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]^+\text{BF}_4^-$ 27

0,36 mmol $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{WBF}_3$ 20 werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei -30°C mit 5 ml Aceton versetzt, wobei sofort Reaktion einsetzt und ein gelber Niederschlag ausfällt. Man wäscht 4 mal mit je 10 ml Pentan und trocknet 5 Std. am Hochvakuum.

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{BF}_4\text{O}_3\text{PW}$

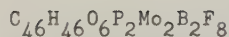
ber.: C 47,22 H 3,68

(712,14)

gef.: C 46,77 H 4,46

4.21. $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]_2(\mu_2\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\}^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ 28

0,20 mmol $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MoBF}_3]_2(\mu_2\text{-dppe})$ 25 werden in 10 ml CH_2Cl_2 bei 0°C gelöst und mit 3 ml Aceton versetzt, wobei sofort eine rote Lösung entsteht. Nach 2 Std. engt man ein und fällt mit 10 ml Pentan. Das rote Öl wird bei -40°C in Pentan gerührt, wobei sich ein feiner roter Niederschlag bildet, der mehrfach mit Pentan gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Anschließend werden Kristalle aus CH_2Cl_2 / Pentan gezüchtet. Analyse siehe nächste Seite.



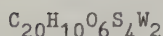
(1122,31)

ber.: C 49,23 H 4,13

gef.: C 48,20 H 4,42

4.22. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}]_2\text{C}_4\text{S}_4$ 29

1,64 mmol $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WFBF}_3$ 22 werden in 10 ml CH_2Cl_2 dargestellt. Man kühlt auf -50°C ab und gibt eine Suspension von 0,77 g (0,82 mmol) $(\text{Ph}_4\text{As})_2\text{C}_4\text{S}_4$ in 10 ml CH_2Cl_2 langsam in kleinen Portionen zu. Man erhöht die Temperatur auf -30°C und rührt weitere 36 Std. lang (Kryostat). Nun wird die Lösung bis auf wenige ml eingeeengt und auf eine Säule ($\text{LM} = \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{L} = 40$ cm) übertragen. Es bilden sich der Reihe nach folgende Farbzonen aus: rot, gelb, grün, schwarz und gelb. Diese werden verworfen. Erst die dann folgende breite rote Bande wird aufgefangen, stark eingeeengt, mit einem großen Pentanüberschuß gefällt und mehrmals mit Pentan gewaschen. Das Produkt wird 12 Std. am Hochvakuum bei RT getrocknet.



(842,24)

ber.: C 28,52 H 1,20 S 15,23

gef.: C 28,79 H 1,20 S 14,88

4.23. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}]_2\text{C}_4\text{S}_4$ 30

1,12 mmol $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$ werden in 10 ml CH_2Cl_2 dargestellt. Nun gibt man tröpfchenweise bei -30°C eine Suspension von 0,53 g (0,56 mmol) $(\text{Ph}_4\text{As})_2\text{C}_4\text{S}_4$ in 10 ml CH_2Cl_2 hinzu, wobei sofort Reaktion eintritt. Man rührt bei der gleichen Temperatur 3 Std., engt dann auf wenige ml ein und überträgt auf eine Säule ($\text{LM} = \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{L} = 40$ cm). Es bilden sich der Reihe nach die Farbzonen rot, grün, gelb-braun und grün aus, die alle verworfen werden. Die dann erst folgende breite rote Bande wird aufgefangen, eingeeengt und sofort auf eine zweite, gleichartige Säule übertragen. Jetzt wird nur die

entstehende dunkelrote Bande isoliert, eingengt, mit einem großen Pentanüberschuß gefällt und mehrmals mit Pentan gewaschen. Das Produkt wird anschließend 12 Std. am Hochvakuum bei RT getrocknet.

$C_{20}H_{10}O_6S_4Mo_2$	ber.: C 36,05	H 1,51	S 19,24
(666,42)	gef.: C 37,57	H 2,40	S 19,06

4.24. Umsetzung von $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3W]_2C_4S_4$ 29 mit

$2 (\eta^5-C_5H_5)(CO)_3WBF_3$

Zu einer Lösung von 0,39 mmol $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3WBF_3$ 22 in 10 ml CH_2Cl_2 bei $-50^\circ C$ gibt man tropfenweise eine Lösung von 0,154 g (0,18 mmol) $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3W]_2C_4S_4$ in 10 ml CH_2Cl_2 . Nach Erwärmen auf $-30^\circ C$ rührt man 12 Std. lang, wobei ein blauschwarzer Niederschlag ausfällt. Man wäscht mit CH_2Cl_2 und MeOH. (Eine Säulenchromatographie ist hier selbst mit MeOH nicht möglich, da die Substanz nur unmerklich wandert). Das Produkt wird 1 Tag am Hochvakuum bei RT getrocknet. Aufgrund der Analyse ergibt sich, daß es sich um ein Gemisch zweier Substanzen handelt.

<u>A</u> $C_{28}H_{15}BF_4O_9S_4W_3$	ber.: C 26,65	H 1,20	S 10,16
(1262,02)			

<u>B</u> $C_{36}H_{20}B_2F_8O_{12}S_4W_4$	ber.: C 25,71	H 1,20	S 7,63
(1681,80)			

gef.: C 25,68 H 1,45 S 8,80

4.25. Umsetzung von $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3W]_2C_4S_4$ mit $2 Me_3O^+BF_4^-$

0,05 g (0,06 mmol) $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3W]_2C_4S_4$ werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 0,018 g (0,12 mmol) $Me_3O^+BF_4^-$ versetzt. Man rührt 2 Tage bei RT, frittet das schwarze Pro-

dukt ab, und wäscht es mehrmals mit CH_2Cl_2 und Pentan. Anschließend trocknet man 8 Std. am Hochvakuum.

$\underline{\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{F}_8\text{O}_6\text{S}_4\text{W}_2}$	ber.: C 25,26	H 1,54	S 12,26
(1045,92)	gef.: C 22,50	H 2,36	S 11,86

4.26. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SH})]^+ \text{BF}_4^-$ 31

0,85 mmol $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoF}_3\text{BF}_3$ werden in 10 ml CH_2Cl_2 bei -30°C dargestellt und mit 0,12 g (0,97 mmol) para-Methylthiophenol bei -50°C versetzt. Es tritt sofort Reaktion ein. Das entstehende Öl, das mit Pentan vollständig ausgefällt wird, rührt man mehrere Std. bei -40°C . Der nun ockerfarbige Niederschlag wird abgefrittet, 5 mal mit je 10 ml Pentan gewaschen und 1 Tag am Hochvakuum getrocknet.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{BF}_4\text{MoO}_3\text{S}$	ber.: C 39,50	H 2,87	S 7,03
(456,07)	gef.: C 38,66	H 2,07	S 6,57

4.27. $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_3\text{W}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SH})]^+ \text{BF}_4^-$ 32a

0,79 mmol $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_3\text{WF}_3\text{BF}_3$ werden in 10 ml CH_2Cl_2 bei -40°C dargestellt und mit 0,097 g (0,78 mmol) para-Methylthiophenol versetzt. Die vorher rotviolette Lösung reagiert im Verlauf von etwa 2 Std. zu einer rötlichen Lösung, aus der bei -50°C ein gelber, flockiger Niederschlag ausfällt, der abgefrittet, 5 mal mit je 10 ml Pentan gewaschen und 4 Std. am Hochvakuum getrocknet wird.

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{O}_3\text{SW}$	ber.: C 38,42	H 2,55	S 5,40
(594,04)	gef.: C 38,72	H 3,08	S 5,82

4.28. $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_3\text{W}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SH})]^+ \text{AsF}_6^-$ 32b

0,51 mmol $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_3\text{W}]^+ \text{AsF}_6^-$ werden in 10 ml CH_2Cl_2 bei -25°C dargestellt. Nach Abkühlen auf -35°C werden 0,06 g (0,48 mmol) para-Methylthiophenol zugegeben, wobei eine klare rote Lösung entsteht, aus der mit 10 ml Pentan ein rotes Öl gefällt wird. Die überstehende Lösung wird verworfen, das Öl in 15 ml Et_2O bei -45°C gerührt. Der orangegelbe Niederschlag wird 4 mal mit je 10 ml Pentan gewaschen und 4 Std. am Hochvakuum getrocknet.

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{AsF}_6\text{O}_3\text{SW}$	ber.: C 32,78	H 2,17	S 4,61
(696,15)	gef.: C 31,85	H 2,10	S 4,63
	Molmasse (in Aceton) 741		

4.29. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3\text{W}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SH})]^+ \text{BF}_4^-$ 33

0,39 mmol $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3\text{WFBF}_3$ 21 werden in 10 ml CH_2Cl_2 bei -30°C dargestellt. Nach Hinzufügen von 0,05 g (0,40 mmol) para-Methylthiophenol entsteht sofort eine rote Lösung, die mit Pentan gefällt wird. Nach Entfernen der überstehenden Lösung wird das verbleibende rote Öl bei -50°C in Pentan gerührt, wobei ein gelbbrauner Niederschlag entsteht, der abgefrittet, 3 mal mit je 10 ml Pentan gewaschen und 4 Std. am Hochvakuum getrocknet wird.

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{BF}_4\text{O}_5\text{PSW}$	ber.: C 46,52	H 3,42	S 3,88
(826,26)	gef.: C 44,88	H 3,52	S 4,54

4.30. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}(\text{SPh})$ 34

1,30 mmol $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WFBF}_3$ 22 werden bei -30°C in 10 ml CH_2Cl_2 dargestellt und mit 0,15 ml (1,37 mmol) PhSH versetzt. Man läßt die Temperatur langsam ansteigen auf -10°C

C ansteigen und fällt mit 10 ml kaltem Pentan ein Öl aus. Nach Abziehen des Fällungsmittels bis zur Trockene rührt man das Öl in 10 ml Et₂O bei -10°C, bis ein roter Niederschlag ausfällt. Man frittet ab, wäscht 3 mal mit je 5 ml Pentan und trocknet 4 Std. am Hochvakuum.

C ₁₄ H ₁₀ O ₃ SW	ber.: C 38,03	H 2,28	S 7,25
(442,144)	gef.: C 37,70	H 2,40	S 7,36

4.31. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{O-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SH})]^+\text{BF}_4^-$ 35

0,97 mmol ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)(CO)₃MoFBF₃ werden in 10 ml CH₂Cl₂ bei -30°C dargestellt. Nach Abkühlen auf -50°C versetzt man mit 0,11 ml (1,03 mmol) ortho-Aminothiophenol, wobei sofort Reaktion eintritt. Mit 10 ml Pentan wird ein gelber Niederschlag ausgefällt, der 4 mal mit je 10 ml Pentan gewaschen und 1 Tag am Hochvakuum getrocknet wird. Das Produkt ist nunmehr braun.

C ₁₄ H ₁₂ BF ₄ MoNO ₃ S	ber.: C 36,79	H 2,65	S 7,01	N 3,06
(457,06)	gef.: C 36,38	H 2,90	S 6,85	N 2,99

4.32. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{Ph}_2\text{S})]^+\text{BF}_4^-$ 36

0,82 mmol ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)(CO)₃MoFBF₃ werden in 10 ml CH₂Cl₂ bei -30°C dargestellt und anschließend bei -50°C mit 0,15 ml (0,94 mmol) Diphenylsulfid versetzt. Man läßt die Temperatur langsam auf -30°C ansteigen und fällt mit 10 ml Pentan einen gelbbraunen Niederschlag aus, der abgefrittet, 5 mal mit je 10 ml Pentan gewaschen und 3 Std. am Hochvakuum getrocknet wird.

C ₂₀ H ₁₅ BF ₄ MoO ₃ S	ber.: C 46,36	H 2,92	S 6,19
(518,14)	gef.: C 46,01	H 3,16	S 6,25

4.33. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}(\text{Ph}_2\text{S})]^+\text{BF}_4^-$ 37a

0,76 mmol $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WBF}_3$ 22 werden in 10 ml CH_2Cl_2 bei -30°C dargestellt und mit 0,13 ml (0,81 mmol) Diphenylsulfid versetzt. Nach 12-stündiger Reaktionszeit engt man auf die Hälfte ein und fällt mit 5 ml Pentan einen hellbraunen Niederschlag aus, der abgefrittet, 4 mal mit je 10 ml Pentan gewaschen und 4 Std. am Hochvakuum getrocknet wird.

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{O}_3\text{SW}$	ber.: C 39,64 H 2,49 S 5,29
(606,05)	gef.: C 38,57 H 2,82 S 5,24

4.34. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}(\text{Ph}_2\text{S})]^+\text{SbF}_6^-$ 37b

0,69 mmol $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}]^+\text{SbF}_6^-$ werden in 10 ml CH_2Cl_2 bei -30°C dargestellt und mit 0,13 ml (0,78 mmol) Diphenylsulfid bei -50°C versetzt. Anschließend fällt man bei einer Temperatur von -25°C mit 10 ml Pentan einen ockerfarbenen, flockigen Niederschlag aus, der 5 mal mit je 10 ml Pentan gewaschen und 5 Std. am Hochvakuum getrocknet wird.

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{O}_3\text{SSbW}$	ber.: C 31,82 H 2,00 S 4,25
(755,0)	gef.: C 31,12 H 1,87 S 4,56

4.35. $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_3\text{W}(\text{Ph}_2\text{S})]^+\text{BF}_4^-$ 38a

0,85 mmol $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_3\text{WBF}_3$ 23 werden in 10 ml CH_2Cl_2 bei -30°C dargestellt und mit 0,15 ml (0,86 mmol) Diphenylsulfid versetzt. Die vorher rotviolette Farbe schlägt nach gelb um. Mit 5 ml kaltem Pentan wird ein flockiger Niederschlag ausgefällt, der abgefrittet, 4 mal mit je 10 ml Pentan gewaschen und 5 Std. am Hochvakuum getrocknet wird. Analyseergebnisse siehe nächste Seite.

$C_{24}H_{17}BF_4O_3SW$	ber.: C 43,94	H 2,61	S 4,89
(656,11)	gef.: C 42,47	H 2,42	S 4,72

4.36. $[(\eta^5-C_9H_7)(CO)_3W(Ph_2S)]^+ AsF_6^-$ 38b

0,67 mmol $[(\eta^5-C_9H_7)(CO)_3W]^+AsF_6^-$ werden in 10 ml CH_2Cl_2 bei $-30^\circ C$ dargestellt und mit 0,11 ml (0,64 mmol) Diphenylsulfid versetzt. Dabei fällt nach ca. 10 min. ein rotbrauner Niederschlag aus, der nach 1 Std. mit 10 ml Pentan vollständig gefällt wird. Nach Abfritten wäscht man 4 mal mit je 10 ml Pentan und trocknet 5 Std. am Hochvakuum.

$C_{24}H_{17}AsF_6O_3SW$	ber.: C 38,02	H 2,26	S 4,23
(758,22)	gef.: C 37,07	H 2,11	S 4,19

4.37. $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2P(OPh)_3W(SPh_2)]^+ BF_4^-$ 39

0,30 mmol $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2P(OPh)_3WBF_3$ 21 werden in 10 ml CH_2Cl_2 bei $-30^\circ C$ dargestellt. Nach Hinzufügen von 0,06 ml (0,3 mmol) Diphenylsulfid rührt man 12 Std..Die nunmehr rote Lösung wird eingeeengt und mit ca. 10 ml Pentan gefällt, wobei ein braunes Öl entsteht. Beim Abkühlen auf $-50^\circ C$ wandelt sich dieses in einen sandfarbenen flockigen Niederschlag, der mehrfach mit Pentan gewaschen und 6 Std. am Hochvakuum getrocknet wird.

$C_{37}H_{30}BF_4O_5PSW$	ber.: C 50,03	H 3,40	S 3,61
(888,33)	gef.: C 47,98	H 3,41	S 2,92

4.38. $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3Mo(Ph_2SO)]^+ SbF_6^-$ 40

0,60 mmol $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3Mo]^+ SbF_6^-$ werden bei $-30^\circ C$ in 10 ml

CH_2Cl_2 dargestellt und bei -50°C mit 0,16 g (0,79 mmol) Diphenylsulfoxid versetzt. Man erwärmt im Laufe von 3 Std. auf -20°C und fällt mit 10 ml Pentan einen kirschroten Niederschlag aus, der abgefrittet, 4 mal mit je 10 ml Pentan gewaschen und 5 Std. am Hochvakuum getrocknet wird.

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{MoO}_4\text{SSb}$	ber.: C 35,17	H 2,21	S 4,69
(683,09)	gef.: C 34, 01	H 1,86	S 4,63

4.39. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}(\text{Ph}_2\text{SO})]^+ \text{SbF}_6^-$ 41

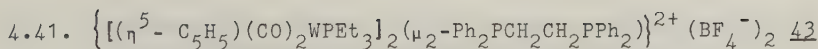
0,63 mmol $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}]^+\text{SbF}_6^-$ werden in 10 ml CH_2Cl_2 bei -30°C dargestellt und mit 0,16 g (0,79 mmol) Diphenylsulfoxid versetzt. Man läßt 24 Std. reagieren und füllt mit 10 ml Pentan ein braunrotes Öl aus. Die überstehende Lösung wird verworfen und das Öl bei RT in 15 ml Et_2O gerührt. Der karminrote Niederschlag wird abgefrittet, 5 mal mit je 10 ml Pentan gewaschen und einen Tag am Hochvakuum getrocknet.

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{O}_4\text{SSbW}$	ber.: C 31,16	H 1,96	S 4,16
(771,0)	gef.: C 28,24	H 2,00	S 3,95

4.40. $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}]_2 (\mu_2\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\}^{2+} (\text{BF}_4^-)_2$ 42

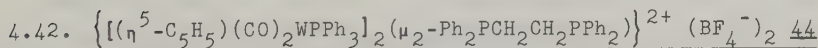
0,70 mmol $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WFBF}_3$ 22 werden in 10 ml CH_2Cl_2 bei -30°C dargestellt. Nach Abkühlen auf -40°C fügt man 0,11 g (0,28 mmol) dppe hinzu, wobei sofort Reaktion zu einer orangefarbenen Lösung erfolgt, aus der nach ca. 15 min ein gelber Niederschlag ausfällt. Es wird solange mit einem CH_2Cl_2 / Pentan-Gemisch (1:10) gewaschen, bis die Waschlösung farblos ist. Das gelbe Produkt wird anschließend 5 Std. am Hochvakuum getrocknet.

$\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{F}_8\text{O}_6\text{P}_2\text{W}_2$	ber.: C 40,75	H 2,77
(1237,99)	gef.: C 39,79	H 3,04



0,08 mmol $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{WBF}_3]_2(\mu_2\text{-dppe})$ 24 werden in 10 ml CH_2Cl_2 bei -20°C mit 0,035 ml (0,24 mmol) Pt_3 versetzt. Es entsteht sofort eine rotorangefarbene Lösung, die nach ca. 20 min. bis auf 3 ml eingeeengt und mit 10 ml Pentan gefällt wird, wobei ein rotes Öl ausfällt. Man entfernt die überstehende Lösung, fügt Pentan hinzu und rührt einige Zeit bei -60°C . Der entstehende orangegelbe Niederschlag wird 4 mal mit je 10 ml Pentan gewaschen und 6 Std. am Hochvakuum getrocknet.

$\text{C}_{52}\text{H}_{64}\text{B}_2\text{F}_8\text{O}_4\text{P}_4\text{W}_2$	ber.: C 44,04	H 4,55
(1418,29)	gef.: C 41,98	H 4,54
	C 43,59	H 5,11



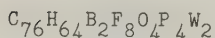
Die Verbindung 44 wurde auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt:

a. 0,61 mmol $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{WBF}_3$ 20 werden in 10 ml CH_2Cl_2 bei -25°C mit 0,11 g (0,28 mmol) dppe versetzt, wobei nach ca. 1,5 Std. eine klare, rote Lösung entsteht. Nach Zugabe von 20 ml Pentan fällt ein rotes Öl aus, das nach Verwerfen der überstehenden Lösung in 15 ml Et_2O bei -60°C gerührt wird. Nun fällt ein feinkristalliner roter Niederschlag aus, der bei -30°C 3 mal mit je 10 ml Pentan, sowie bei RT noch 2 mal mit je 10 ml Pentan gewaschen und schließlich am Hochvakuum getrocknet wird.

$\text{C}_{76}\text{H}_{64}\text{B}_2\text{F}_8\text{O}_4\text{P}_4\text{W}_2$	ber.: C 53,49	H 3,78
(1706,55)	gef.: C 52,43	H 3,72

b. 0,48 mmol $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{WBF}_3]_2(\mu_2\text{-dppe})$ 24 werden in 10 ml CH_2Cl_2 bei -25°C mit 0,25 g (0,95 mmol) PPh_3 versetzt.

Nach 1 Std. Reaktionszeit fällt man mit 30 ml Pentan ein rotes Öl aus, das nach Verwerfen der überstehenden Lösung bei RT in ca. 30 ml Pentan gerührt wird. Es fällt ein roter, flockiger Niederschlag aus, der 3 mal mit je 10 ml Pentan gewaschen und 4 Std. am Hochvakuum getrocknet wird.



ber.: C 53,49 H 3,78

(1706,55)

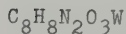
gef.: C 52,73 H 4,01

4.43. $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2(NH_3)Mo(NCO)$ 45

Zu einer Lösung von 0,17 g (0,7 mmol) $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3MoH$ in 4 ml CH_2Cl_2 werden bei $-40^\circ C$ unter Rühren 0,28 g (1,4 mmol) Ph_2SNH gegeben. Man läßt die Temperatur ansteigen; bei $-19^\circ C$ fällt ein gelber Niederschlag aus, der bei $-20^\circ C$ abgefrittet und 3 mal mit je 5 ml Pentan gewaschen wird. Im Hochvakuum wird die jetzt rote Verbindung 1 Tag bei RT getrocknet. Zersetzungspunkt ca. $100^\circ C$.

4.44. $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2(NH_3)W(NCO)$ 46

Zu einer Lösung von 1,18 g (3,53 mmol) $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3WH$ in 20 ml CH_2Cl_2 gibt man bei $-40^\circ C$ unter Rühren 1,43 g (7,1 mmol) Ph_2SNH . Nach Erwärmen auf $-7^\circ C$ fällt ein gelber Niederschlag aus, wobei sich die anfangs gelbe Lösung rot färbt. Der ziegelrote Niederschlag wird bei $0^\circ C$ abgefrittet und dreimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und im Hochvakuum 1 Tag bei RT getrocknet. Zersetzungspunkt ca. $100^\circ C$.



ber.: C 26,40 H 2,22 N 7,70

(364,0)

gef.: C 26,70 H 2,26 N 7,66

4.45 Ph₂SNCONH₂ 47

Eine Lösung von 0,22 g (1,0 mmol) Cr(CO)₆ in 10 ml THF wird auf -78°C gekühlt und mit 10 ml einer ebenfalls -78°C kalten THF-Lösung von 0,44 g (2,2 mmol) Ph₂SNH versetzt. Nach ca. 5 min. ist die Lösung gelblich gefärbt (Ph₂S). Man läßt 2 Std. bei -60°C reagieren, frittet ab und erwärmt das gelbe Filtrat langsam auf RT. Dabei fallen flockige, weiße Kristalle aus, die abgefrittet und mehrmals mit THF gewaschen werden. Die nadelförmigen Kristalle werden 1 Tag bei RT im Hochvakuum getrocknet.

C₁₃H₁₂N₂OS ber.: C 63,91 H 4,95 N 11,47 S 13,12
(244,3) gef.: C 63,30 H 4,96 N 11,18 S 13,13

4.46 Trocknen des handelsüblichen Diphenylsulfilimins

Das handelsübliche Diphenylsulfilimin Ph₂SNH·H₂O enthält Kristallwasser. Nach zweitägigem Trocknen bei 20°C am Hochvakuum erhält man folgende Analysenwerte:

C₁₂H₁₃NOS ber.: C 65,72 H 5,98 N 6,39 S 14,62
(219,30)

C₁₂H₁₁NS ber.: C 71,61 H 5,51 N 6,96 S 15,93
(201,29)
gef.: C 71,80 H 5,12 N 7,00 S 15,53

VII Literaturverzeichnis

- 1) W.Hieber und F.Leutert, Naturwissenschaften 19, 360 (1931)
- 2) G.Wilk and J.M.Birmingham, J.Amer.Chem.Soc. 77, 3421 (1955)
- 3) R.F.Hartley, Chem.Rev. 69, 799 (1969)
- 4) C.K.Brown and G.Wilkinson, J.Chem.Soc.(A) 2753 (1970)
- 5) L.M.Venanzi, Coord.Chem.Rev. 43, 251 (1982)
- 6) F.A.Cotton, G.Wilkinson; Anorganische Chemie, Verlag Chemie 1974
- 7) D.M.Roundhill, Adv. Organomet.Chem. 13, 273 (1975)
- 8) G.L.Geoffroy and J.R.Lehman, Adv. Inorg. Radiochem. 20, 189 (1977)
- 9) A.Humphries and H.D.Kaes, Prog. Inorg. Chem. 25, 145 (1979)
- 10) E.L.Muetterties, Science 196, 839 (1977)
- 11) H.D.Kaes, Chem. Britain 9, 344 (1973)
- 12) H.D.Kaes und R.B.Saillant, Chem. Rev. 72, 231 (1972)
- 13) P.A.Wegner and V.A.Uski, Inorg. Chem. 18, 646 (1979)
- 14) T.H.Tulip, T.Yamagata, T.Yoshida, R.D.Wilson, J.A.Ibers and S.Otsuka, Inorg. Chem. 18, 2239 (1979)
- 15) M.P.Brown, R.J.Puddephatt, M.Rashidi and K.R.Seddon, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 516 (1978)
- 16) J.J.Bornet, A.Thorez, A.Maisonnant, J.Galy and R. Poilblanc, J.Amer.Chem.Soc. 101, 5940 (1979)
- 17) A.Jungbauer und H.Behrens, J.Organometal.Chem. 186, 361 (1980)
- 18) S.J.La Croce, K.P.Menard and A.R.Cutler, J.Organometal. Chem. 190, C79 (1980)

- 19) S.G.Davies, J.Hibberd, S.J.Simpson and O.Watts, J.Organo-metal. Chem. 241, C31 (1983)
- 20) S.G.Davies, S.J.Simpson and S.E.Thomas, J. Organometal. Chem. 254, C29 (1983)
- 21) P.Kalck, R.Pince and R.Poilblanc, J.Roussel, J.Organo-metal. Chem. 24, 445 (1970)
- 22) A.Bainbridge, P.J.Craig and M.Green, J.Chem.Soc.(A) 2715 (1968)
- 23) J.R.Sweet and W.A.G.Graham, J.Organometal.Chem. 173 C9 (1979)
- 24) C.P.Casey, M.A.Andrews, D.R.Mc Alister and J.E.Rinz, J.Amer.Chem.Soc. 102, 1927 (1980)
- 25) R.J.Haines, R.S.Nyholm and M.H.B.Stiddard, J.Chem.Soc.(A) 43 (1968)
- 26) W.Beck, A.Melnikoff und R.Stahl, Chem.Ber. 99, 3721 (1966)
- 27) R.B.King and L.W.Houk, Can.J.Chem. 47, 2959 (1969)
- 28) J.W.Faller and A.S.Anderson, J.Amer.Chem.Soc. 5852 (1970)
- 29) H.Günther, NMR- Spektroskopie, Georg Thieme Verlag 1973
- 30) H.Behrens und A.Jungbauer, Z.Naturforsch. 34b, 1477 (1979)
- 31) V.W.Day, M.R.Thompson, G.O.Nelson, M.E.Wright, Organo-metallics 2, 494 (1983)
- 32) E.L.Muettert, W.Mahler and R.Schmutzler, Inorg.Chem. 2, 613 (1963)
- 33) R.S.Berry, J.Chem.Phys. 32, 933 (1960)
- 34) H.G.Alt und M.E.Eichner, J.Organometal.Chem. 212, 397 (1981)
- 35) H.C.E.Mc Farlane, W.Mc Farlane and D.S.Rycroft, J.Chem. Soc., Dalton Trans. 1616 (1976)

- 36) A.Davison, J.A.Mc Cleverty and G.Wilkinson, J.Chem.Soc.
1133 (1963)
- 37) W.Uedelhoven, K.Eberl und F.R.Kreibl, Chem.Ber. 112,
3376 (1979)
- 38) W.A.Schenk and W.Buchner, Inorg.Chim.Acta 70, 189 (1983)
- 39) S.G.Davies and S.J.Simpson, H.Felkin and T.Fillebeen-
Khan, Organometallics 2, 539 (1983)
- 40) S.G.Davies, S.J.Simpson, H.Felkin, F.Fadj and O.Watts
J.Chem.Soc., Dalton Trans. 981 (1983)
- 41) E.O.Fischer and E.Moser, J.Organometal.Chem. 5, 63 (1966)
- 42) R.J.Haines, R.S.Nyholm and M.H.B.Stiddard, J.Chem.Soc.(A)
94 (1967)
- 43) A.R.Manning, J.Chem.Soc.(A) 1984 (1967)
- 44) T.S.Piper and G.Wilkinson, J.Inorg.Nucl.Chem. 104 (1956)
- 45) D.Sellmann und E.Kleinschmidt, Z.Naturforsch. 32b, 1010
(1977)
- 46) R.J.Haines, A.L.Du Preez, Inorg.Chem. 11, 330 (1972)
- 47) P.M.Treichel, K.W.Barnett und R.L.Shubkin, J.Organo-
metal.Chem. 7, 449 (1967)
- 48) K.W.Barnett and D.W.Slocum, J.Organometal.Chem. 44, 1
(1972)
- 49) D.L.Beach, M.Dattilo and K.W.Barnett, J.Organometal.
Chem. 140, 47 (1977)
- 50) D.L.Beach and K.W.Barnett, J.Organometal.Chem. 97, C27
(1975)
- 51) A.Pfister, H.Behrens und M.Moll, Z.Anorg.Allg.Chem. 428,
53 (1977)
- 52) W.Beck und K.Lottes, Chem.Ber. 2657 (1965)

- 53) T.A.George and C.D.Turnipseed, Inorg.Chem. 12, 394 (1973)
- 54) L.J.Todd, J.R.Wilkinson, J.P.Hickey, D.L.Beach and K.W. Barnett, J.Organometal.Chem. 154, 151 (1978)
- 55) T.A.George and C.D.Sterner, Inorg.Chem., 165 (1976)
- 56) D.C.Harris and H.B.Gray, Inorg.Chem. 14, 1215 (1975)
- 57) R.L.Keiter, S.L.Kaiser, N.P.Hausen, J.W.Brodack and L.W. Cary, Inorg.Chem. 20, 284 (1981)
- 58) I.J.Colquhoun and W.Mc Farlane, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1915 (1982)
- 59) G.M.Kosolapoff and L.Maier, Organic Phosphorus Compounds, John Wiley & Sons, New York
- 60) T.E.Sloan and A.Wojcicki, Inorg.Chem. 1268 (1968)
- 61) R.J.Angelici and L.Busetto, J.Amer.Chem.Soc. 91, 3197 (1969)
- 62) J.Ellermann, H.Behrens und H.Krohberger, J.Organometal. Chem. 46, 119 (1972)
- 63) W.E.Williams und F.J.Lalor, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1329 (1973)
- 64) A.T.Mc Pail, G.R.Knox, C.G.Robertson, and G.A.Sim, J.Chem. Soc.(A) 205 (1971)
- 65) M.J.Nolte and R.H.Reimann, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 932 (1978)
- 66) J.Erbe, Dissertation Universität München 1978
- 67) Zvi Dori and R.F.Ziolo, Chem.Rev. 247 (1973)
- 68) H.C.Clark and A.Shaver, J.Coord.Chem. 243 (1975)
- 69) R.B.King and N.Welcman, Inorg.Chem. 8, 2540 (1969)
- 70) J.F.White and M.F.Farona, J.Organometal.Chem. 37, 119 (1972)
- 71) J.L.Cihonski und R.A.Levenson, Inorg.Chem. 14, 1717 (1975)
- 72) T.A.O'Donnell and K.A.Phillips, Inorg.Chem. 9, 2611 (1970)

- 73) T.A.O'Donnell and K.A.Phillips, Inorg.Chem. 12, 1437 (1973)
- 74) W.Douglas and J.K.Ruff, J.Organometal.Chem. 65, 65 (1974)
- 75) M.R.Snow und F.L.Wimmer, Aust.J.Chem. 29, 2349 (1976)
- 76) R.A.Henderson, G.Davies, J.R.Dilworth and R.N.F.Thorneley,
J.Chem.Soc., Dalton Trans. 40 (1981)
- 77) F.L.Wimmer and M.R.Snow, Aust.J.Chem. 31, 267 (1978)
- 78) T.A.O'Donnell and K.A.Phillips, Inorg.Chem. 2563 (1972)
- 79) T.A.O'Donnell, K.A.Phillips and A.B.Waugh, Inorg.Chem.
12, 1435 (1973)
- 80) R.Mews, Angew.Chem. 669 (1975)
- 81) D.M.Bruce, H.J.Holloway and D.R.Russell, J.Chem.Soc.,
Chem.Comm. 321 (1973)
- 82) T.S.Cameron, K.R.Grundy and K.N.Robertson, Inorg.Chem.
21, 4149 (1982)
- 83) A.J.Hewitt, J.H.Holloway, R.D.Peacock, J.B.Raynor and
I.L.Wilson, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 579 (1976)
- 84) C.J.Marshall, R.D.Peacock, D.R.Russel and I.L.Wilson,
J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1643 (1970)
- 85) R.D.W.Kemmitt, R.D.Peacock and I.L.Wilson, J.Chem.Soc.,
Chem.Comm. 772 (1968)
- 86) A.A.Grinberg, M.M.Singh und Yu.S.Varshavskii, Russ.J.
Inorg.Chem. 13, 1399 (1968)
- 87) L.Vaska und J.Peone,jun., J.Chem.Soc., Chem.Comm.
418 (1971)
- 88) M.A.Cairns, K.R.Dixon and J.J.Mc Farland, J.Chem.Soc.,
Dalton Trans. 1159 (1975)
- 89) C.A.Reed und W.R.Roper, J.Chem.Soc., Dalton Trans.
1370 (1973)
- 90) T.J.Marks, Inorg.Chem. 13, 1624 (1974)

- 91) J.Müller, Angew.Chem. 725 (1972)
- 92) C.White and R.J.Mawby, J.Chem.Soc.(A) 941 (1971)
- 93) D.M.Allen, A.Cox, T.J.Kemp and L.H.Ali, J.Chem.Soc. Dalton Trans. 1899 (1973)
- 94) K.Richter, E.O.Fischer und C.G.Kreiter, J.Organometal. Chem. 122, 187 (1976)
- 95) a) W.Beck und K.Schlöter, Z.Naturforsch. 33b, 1214 (1978)
b) K.Schlöter, Diss. München 1979
- 96) a) K.Sünkel, H.Ernst und W.Beck, Z.Naturforsch. 36b, 474 (1981)
b) K.Sünkel, Diss. München 1982
- 97) J.A.Davies and F.R.Hartley, Chem.Rev. 81, 79 (1981)
- 98) M.R.Rosenthal, J.Chem.Educ. 50, 331 (1973)
- 99) B.M.Mattson und W.A.G.Graham, Inorg.Chem. 20, 3186 (1981)
- 100) B.Olgemöller, H.Bauer, H.Löbermann, U.Nagel und W.Beck, Chem.Ber. 115, 2271 (1982)
- 101) E.O.Fischer, S.Walz, A.Ruhs und F.R.Kreissl, Chem.Ber. 111, 2765 (1978)
- 102) K.Isobe, K.Nanjo, Y.Nakamura und S.Kawaguchi, Chem. Lett. 1193 (1979)
- 103) J.R.Sweet and W.A.G.Graham, Organometallics 2, 135 (1983)
- 104) J.R.Sweet and W.A.G.Graham, J.Amer.Chem.Soc. 105, 305 (1983)
- 105) H.Nakai, Bull.Chem.Soc.Jpn. 56, 1637 (1983)
- 106) A.P.Gaughan jr., Z.Dori und J.A.Ibers, Inorg.Chem. 13, 1657 (1974)
- 107) J.C.T.R.Burkett-St.Laurent, J.S.Field, R.J.Haines and M.Mc Mahon, J.Organometal.Chem. 181, 117 (1979)

- 108) A.Davison, W.Mc Farlane, L.Pratt and G.Wilkinson, J. Chem.Soc. 3653 (1962)
- 109) V.P.Tarasov, G.A.Kirahosyan, Yu.A.Buslaev, A.A.Svetlov N.M.Sinit'syan, Inorg.Chim.Acta 69, 239 (1983)
- 110) W.Mc Farlane, A.M.Noble and J.M.Winfield, J.Chem.Soc. (A) 948 (1971)
- 111) M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh, Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie, Thieme 1979
- 112) Ann.Rep. NMR-Spectroscopy Vol. 10B, 424
- 113) S.Brownstein, Can.J.Chem. 56, 343 (1978)
- 114) J.W.Faller, A.S.Anderson and A.Jakubowski, J.Organo-metal.Chem. 27, C47 (1971)
- 115) R.B.King, Inorg.Chem. 2, 936 (1963)
- 116) J.W.Faller, A.S.Anderson, J.Amer.Chem.Soc. 1550 (1969)
- 117) J.W.Faller, A.S.Anderson and C.Chen, J.Organometal.Chem. 17, P7 (1969)
- 118) A.R.Manning, J.Chem.Soc.(A) 651 (1968)
- 119) T.C.Flood, E.Rosenberg und A.Sarhangi, J.Amer.Chem.Soc. 99, 4334 (1977)
- 120) M.Appel, G.Urban und W.Beck, unveröff. Ergebnisse
- 121) J.Sandström; "Dynamic NMR- Spectroscopy", Academic Press, London, 1982
- 122) J.-Y.Calves und R.J.Gillespie, J.Chem.Soc., Chem. Commun. 506 (1976)
- 123) B.Brownstein, J.Bornais und G.Latremouille, Can.J.Chem. 56, 1419 (1978)
- 124) R.K.Harris und K.J.Packer, J.Chem.Soc. 3077 (1962)

- 125) K.Sünkel, G.Urban und W.Beck, J.Organometal.Chem. 252,
187 (1983)
- 126) J.Ashley-Smith, B.F.G.Johnson and J.A.Segal, J.Organo-
metal.Chem. 49, C38 (1978)
- 127) R.J.Haines und A.L.Du Preez, J.Organometal.Chem. 84,
357 (1975)
- 128) B.Olgemöller, Diss. Universität München, 1980, S.34
- 129) M.Oltmanns und R.Mews, Z.Naturforsch. 35b, 1324 (1980)
- 130) J.A.Davies, F.R.Hartley, S.G.Murray, J.Chem.Soc., Dalton
Trans. 2246 (1980)
- 131) J.R.Sweet and W.A.G.Graham, Organometallics 1, 982 (1982)
- 132) C.D.Wood, R.R.Schrock, J.Amer.Chem.Soc. 101, 5421 (1979)
- 133) a) R.H.Crabtree, J.W.Faller, M.F.Mellea and J.M.Quirk,
Organometallics 1, 1361 (1982)
b) R.H.Crabtree, P.C.Demou, Don Eden, J.M.Mihelcic, C.
A.Parnell, J.M.Quirk and G.E.Morris, J.Amer.Chem.Soc.
6994 (1982)
- 134) M.A.Bennett, T.W.Matheson, G.B.Robertson, W.L.Steffen
and T.W.Turney, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 32 (1979)
- 135) W.E.Silverthorn, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1310 (1971)
- 136) M.Valderrama and R.Ganz, R.Sariego, Transition Met.
Chem. 8, 160 (1983)
- 137) R.D.Gillard, B.T.Heaton and M.F.Pilbrow, J.Chem.Soc.
(A) 353 (1970)
- 138) L.J.Bellamy und R.L.Williams, Trans.Faraday Soc. 55,
14 (1959)
- 139) Th.Kruck und L.Liebig, Chem.Ber. 106, 3588 (1973)

- 140) a) B.M.Foxman, P.T.Klemarczyk, R.E.Liptrot und M.Rosenblum, J.Organometal.Chem. 187, 253 (1980)
b) E.K.G.Schmidt, C.H.Thiel, J.Organometal.Chem. 209, 373 (1981)
- 141) R.Allmann, T.Debaerdemaeker, K.Mann, R.Matusch, R.Schmiedel and G.Seitz, Chem.Ber. 109, 2208 (1976)
- 142) R.Matusch, R.Schmiedel and G.Seitz, Justus Liebigs Ann. Chem. 595 (1979)
- 143) A.Schmidt, Synthesis 961 (1980)
- 144) G.H.R.Seitz, Oxocarbons 15 (1979)
- 145) W.Beck, F.Goetzfried und M.W.Chen, Chem.Ber. 111, 3719 (1978)
- 146) F.Götzfried, W.Beck, A.Lerf and A.Sebald, Angew.Chem. 91, 499 (1979)
- 147) R.Grenz, K.Raab, unveröff. Ergebnisse
- 148) Hollemann- Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 1971, S.230
- 149) P.J.Harris, S.A.R.Knox, R.J.Mc Kinney and F.G.A.Stone J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1009 (1978)
- 150) P.M.Treichel, L.D.Rosenheim, Inorg.Chem. 20, 942 (1981)
- 151) C.G.Kuehn, H.Taube, J.Amer.Chem.Soc. 98, 689 (1976)
- 152) R.Havlin and G.R.Knox, Z.Naturforsch. 21b, 1108 (1966)
- 153) J.L.Davidson, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 597 (1979)
- 154) W.Danzer, W.P.Fehlhammer, A.T.Liu, G.Thiel und W.Beck, Chem.Ber. 115, 1682 (1982)
- 155) M.Herberhold, G.Süss, J.Chem.Res.Miniprint 2720 (1977)
- 156) M.Herberhold und G.Süss, Angew.Chem. 88, 375 (1976)
- 157) G.Banditelli, A.L.Bandini and G.Minghetti and F.Bonati, Can.J.Chem. 59, 1241 (1981)

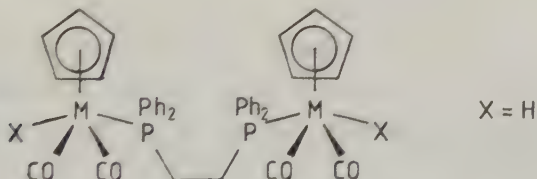
- 158) A.N.Nesmeyanov, N.A.Ustynyuk, L.G.Makarova, S.Andre,
Yu.A.Ustynyuk, L.N.Novikova and Yu.N.Luzikov, J.Or-
ganometal.Chem. 154, 45 (1978)
- 159) I.P.Evans, A.Spencer and G.Wilkinson, J.Chem.Soc.,
Dalton Trans. 204 (1973)
- 160) E.E.Isaacs and W.A.G.Graham, J.Organometal.Chem. 120,
407 (1976)
- 161) a) P.M.Treichl, R.L.Shubkin, K.W.Barnett and D.Reichard,
Inorg.Chem. 1177 (1966)
b) A.Jungbauer und H.Behrens, Z.Naturforsch. 33b, 1083
(1978)
- 162) A.Salzer und H.Werner, Z.Anorg.Allg.Chem. 418, 88 (1975)
- 163) Th.L.Gilchrist und Ch.J.Moody, Chem.Rev. 77, 409 (1977)
- 164) G.Matsubayashi, M.Totiuchi und T.Tanaka, Chem.Lett.
985 (1973); M.Toriuchi, G.Matsubayashi, H.Koezuka und
T.Tanaka, Inorg.Chim.Acta 17, 253 (1976)
- 165) T.Yoshimura, T.Omata, N.Furukawa und S.Oae, J.Org.Chem.
41, 1728 (1976)
- 166) W.Beck und M.Bauder, Chem.Ber. 103, 583 (1970)
- 167) H.Behrens, Adv.Organomet.Chem. 18, 1 (1980) und dort
zitierte Literatur
- 168) R.J.Angelici, Acc.Chem.Res. 5, 335 (1972)
- 169) W.Beck und B.Lindenberg, Angew.Chem. 82, 701 (1970)
- 170) W.Danzer, W.Beck und M.Keubler, Z.Naturforsch. 31b,
1360 (1976)
- 171) W.Beck und W.Danzer, Z.Naturforsch. 30b, 716 (1975)
- 172) W.Beck, H.Werner, H.Engelmann und H.S.Smedal, Chem.
Ber. 101, 2143 (1968)

- 173) W.F.Edgeell, M.T.Yang, B.J.Bulkin, R.Bayer und N.Koizumi,
J.Amer.Chem.Soc. 87, 3080 (1965)
- 174) S.Oae, T.Masuda, K.Tsujihara und N.Furukawa, Bull.Chem.
Soc.Jpn. 45, 3586 (1972)
- 175) Y.Tamura, K.Sumoto, H.Matsushima, H.Taniguchi und M.
Ikeda, J,Org.Chem. 38, 4324 (1973)
- 176) "Trocknen im Labor" Broschüre der Firma E. Merck, Darm-
stadt
- 177) E.O.Fischer, Inorg.Synth. 7, 136 (1963)
- 178) H.Brix und W.Beck, J.Organometal.Chem. 234, 151 (1982)

VIII Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden neue Hydrido-, Halogeno- und Tetrafluoroborato- Komplexe sowie deren Reaktionen beschrieben.

Durch Reaktion von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MH}$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) mit dem bifunktionellen Diphosphin- Liganden dppe können zweikernige Dihydrid- Komplexe dargestellt werden:



An jedem Metallatom können die Carbonyle cis oder trans zueinander stehen und somit Anlaß zu vier Isomeren geben. Bei RT sind durch rasche cis $\rightleftharpoons$ trans- Umwandlung bedingt die cp - Signale im ^1H -NMR-Spektrum gemittelt. Bei tiefen Temperaturen lassen sich Isomere beobachten.

Bei den Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MX}]_2(\mu_2\text{-dppe})$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) sind die vier Isomere schon bei RT durch ihre ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren zu unterscheiden.

Durch Säulenchromatographie können einkernige Komplexe der Art $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{PMe}_2\text{WX}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{J}$) in die reinen cis- und trans- Verbindungen getrennt werden.

Aus den Hydridkomplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{LMH}$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$; $\text{L}=\text{CO}, \text{PR}_3$) kann mit $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{X}^-$ ($\text{X}=\text{BF}_4, \text{AsF}_6, \text{SbF}_6$) Hydrid abstrahiert werden, wobei sich die hochreaktiven Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{LMX}$

mit den schwach koordinierten Anionen bilden, die wie ungesättigte 16- Elektronen- Systeme reagieren. Ebenso werden aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MH}]_2(\mu_2\text{-dppe})$ mit $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ die Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MFBF}_3]_2(\mu_2\text{-dppe})$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) erhalten.

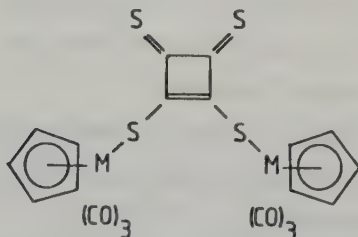
In den Tetrafluoroborato- Komplexen kann erstmalig durch ^{19}F -NMR-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen die Koordination des BF_4^- an das Metall nachgewiesen werden.

Für $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{P(OPh)}_3\text{WFBF}_3$ kann die $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$ - Isomerisierung im ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektrum verfolgt werden.

Durch Reaktion der Tetrafluoroborato- Komplexe mit O-, S-, N- und P- Liganden L kann eine Reihe neuer kationischer Komplexe des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{ML}]^+\text{BF}_4^-$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{L'ML}]^+\text{BF}_4^-$ dargestellt werden.

Auch für den Aceton- Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{W}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]^+\text{BF}_4^-$ kann durch ^1H -NMR-Spektren eine $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ -Isomerisierung nachgewiesen werden.

Die Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MFBF}_3$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) mit Tetrathioquadratat liefert die Ligand- verbrückten Komplexe:



Schließlich wurden verschiedene Metallcarbonyl- Verbindungen mit Sulfilimin Ph_2SNH , das als Nitren- Quelle dienen kann,

umgesetzt.

Dabei wurden Komplexe mit Isocyanat und Amin- Liganden isoliert.

Bei der Reaktion von Ph_2SNH mit $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}$) bildet sich das bisher nicht beschriebene $\text{Ph}_2\text{SNCONH}_2$.

Verwendete Abkürzungen

cp	Cyclopentadienyl
cy	Cyclohexyl
dppe	Diphenylphosphinoethan
Et	Ethyl
Ind	Indenyl
IR	Infrarot
w	weak
m	medium
s	strong
v	very
sh	shoulder
br	broad
L	Ligand
LM	Lösungsmittel
Me	Methyl
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
s	Singulett
d	Dublett
q	Quartett
qui	Quintett
m	Multiplett
Ph	Phenyl
RT	Raumtemperatur

Lebenslauf

Name	Günter Urban
Geburtsdatum	1.7.1953
Geburtsort	Weilheim / Obb.
Familienstand	verheiratet, zwei Kinder
Eltern	Kurt Urban Rosa Urban, geb. Huber
1959-1965	Volksschule in Weilheim
1965-1974	Gymnasium in Weilheim
November 1974	Beginn des Chemiestudiums an der Universität München
April 1977	Vordiplomprüfung
Juli 1979	Hauptdiplomprüfung
Juli 1980	Abschluß der Diplomarbeit bei Prof. Dr. W. Beck
August 1980	Doktorarbeit bei Prof. Dr. W. Beck
bis Dez.1983	und vollbeschäftigte wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität München

